

BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE

I) SOLUTION AQUEUSE ET p^H D'UNE SOLUTION AQUEUSE

Une solution est un mélange de soluté et de solvant.

Une solution est dite aqueuse, lorsque le solvant qui intervient dans la dissolution est l'eau.

Définition du p^H d'une solution aqueuse : le p^H (potentiel hydrogène) est l'opposé de logarithme décimal de sa concentration en ions hydronium exprimée en mol/L.

$$p^H = -\log[H_3O^+] \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-p^H} \text{ (mol/L)}$$

Cette relation est valable dans l'intervalle mentionné ci-dessous :

$$[H_3O^+] \in [10^{-6}; 10^{-1}]$$

Mesure du p^H d'une solution aqueuse : On mesure le p^H d'une solution à l'aide d'un papier p^H (mesure imprécise) ou d'un p^H -mètre (mesure précise).

Quelques propriétés de la fonction logarithme utiles en Chimie

$$\left\{ \begin{array}{l} \log(a \times b) = \log a + \log b \\ \log\left(\frac{a}{b}\right) = \log a - \log b \text{ si } b \neq 0 \\ \log a^n = n \log a \\ \log 10 = 1 \\ \log 1 = 0 \end{array} \right.$$

Relation permettant de calculer la concentration des ions H_3O^+ connaissant le p^H

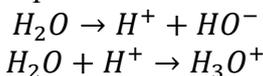
$[H_3O^+]$	p^H
$n, 0$	10^{-n}
$n, 1$	$7,9 \times 10^{-(n+1)}$
$n, 2$	$6,3 \times 10^{-(n+1)}$
$n, 3$	$5,0 \times 10^{-(n+1)}$
$n, 4$	$4,0 \times 10^{-(n+1)}$
$n, 5$	$3,2 \times 10^{-(n+1)}$
$n, 6$	$2,5 \times 10^{-(n+1)}$
$n, 7$	$2,0 \times 10^{-(n+1)}$
$n, 8$	$1,6 \times 10^{-(n+1)}$
$n, 9$	$1,3 \times 10^{-(n+1)}$

Eau pure : l'eau pure conduit faiblement le courant, cette conductibilité est due à la présence des ions hydroniums et hydroxydes qui sont en faibles concentrations.

A 25°C :

$$[H_3O^+] = [HO^-] = 10^{-7} \text{ mol/L}$$

Autoprotolyse de l'eau : la présence dans l'eau des ions hydronium et hydroxyde résulte de l'ionisation partielle de l'eau selon l'équation :



Cette réaction connue sous le nom d'autoprotolyse de l'eau et est très limitée.

Produit ionique de l'eau : à une température donnée, le produit ionique des concentrations des ions hydronium et hydroxyde est constant et est noté par K_e qui est dépendant de la température.

$$[H_3O^+] \times [HO^-] = K_e$$

A 25°C, $K_e = 10^{-14}$.

Par analogie avec le p^H , on définit :

BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE

$$p^{Ke} = -\log Ke \Leftrightarrow Ke = 10^{-p^{Ke}}$$

$t(^{\circ}C)$	Ke	p^{Ke}
25 $^{\circ}C$	10^{-14}	14
40 $^{\circ}C$	$2,95 \times 10^{-14}$	13,53
100 $^{\circ}C$	55×10^{-14}	12,26

Remarque : Ke augmente quand la température augmente.

Caractère acide, basique et neutre d'une solution aqueuse

a) Solution neutre

Une solution est dite neutre, lorsqu'elle contient autant d'ions hydroniums que d'ions hydroxyde.

$$[H_3O^+] = [HO^-] \quad (1)$$

D'après le produit ionique de l'eau, on a :

$$[HO^-] = \frac{Ke}{[H_3O^+]}$$

En remplaçant dans (1), on a :

$$[H_3O^+]^2 = Ke \Rightarrow -\log[H_3O^+]^2 = -\log Ke \Leftrightarrow 2p^H = p^{Ke}$$

$$p^H = \frac{1}{2} p^{Ke}$$

A 25 $^{\circ}C$, $p^{Ke}=14$ et $p^H=7$.

b) Solution basique

Une solution est dite basique, lorsqu'elle contient plus d'ions hydroxydes que d'ions hydroniums.

$$[H_3O^+] < [HO^-] \quad (1)$$

D'après le produit ionique de l'eau, on a :

$$[HO^-] = \frac{Ke}{[H_3O^+]}$$

En remplaçant dans (1), on a :

$$[H_3O^+]^2 < Ke \Rightarrow -\log[H_3O^+]^2 > -\log Ke \Leftrightarrow 2p^H > p^{Ke}$$

$$p^H > \frac{1}{2} p^{Ke}$$

A 25 $^{\circ}C$, $p^{Ke}=14$ et $p^H > 7$.

c) Solution acide

Une solution est dite acide, lorsqu'elle contient plus d'ions hydroniums que d'ions d'hydroxydes.

$$[H_3O^+] > [HO^-] \quad (1)$$

D'après le produit ionique de l'eau, on a :

$$[HO^-] = \frac{Ke}{[H_3O^+]}$$

En remplaçant dans (1), on a :

$$[H_3O^+]^2 > Ke \Rightarrow -\log[H_3O^+]^2 < -\log Ke \Leftrightarrow 2p^H < p^{Ke}$$

$$p^H < \frac{1}{2} p^{Ke}$$

A 25 $^{\circ}C$, $p^{Ke}=14$ et $p^H < 7$.

Relation entre p^H , p^{OH} et p^{Ke}

D'après le produit ionique de l'eau

$$[H_3O^+] \times [HO^-] = Ke$$

En multipliant membre à membre par $-\log$, on trouve :

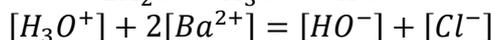
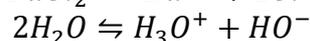
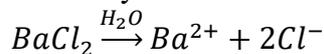
$$p^H + p^{OH} = p^{Ke}$$

BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE

Electroneutralité de la solution : une solution étant électriquement neutre, la somme des cations est égale à la somme des anions.

$$\sum [\text{Cations}] = \sum [\text{Anions}]$$

Exemple : la dissolution de chlorure de baryum dans l'eau



Dilution d'une solution : diluer une solution, c'est de diminuer la concentration de cette solution par ajout éventuel d'eau.

Les effets de la dilution sont :

- ❖ Diminution de la concentration ;
- ❖ Augmentation du volume ;
- ❖ Conservation de la quantité de matière

$$n_i = n_f \Rightarrow C_i V_i = C_f V_f \Leftrightarrow C_i V_i = C_f (V_i + V_{\text{H}_2\text{O}})$$

Le volume d'eau ajoutée a pour expression :

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = V_i \left(\frac{C_i}{C_f} - 1 \right)$$

Si la solution est caractérisée par le facteur de dilution X, on a :

$$V_f = X \cdot V_i \Leftrightarrow C_f = \frac{C_i}{X}$$

Exemple : si une solution est diluée 100 fois alors X=100.

EXERCICES ET PROBLEMES RESOLUS

PROBLEME 1

Parmi les corps suivants, indiquer ceux dont la molécule est polaire :

- a) H_2 , HBr, O_2 , NH_3 , CH_3Cl , CCl_4 ;
- b) Diiode, dioxyde de carbone, dichlorométhane, benzène.

SOLUTION

Les molécules polaires sont :

- Acide bromhydrique HBr
- Ammoniac NH_3
- Monochlorométhane CH_3Cl
- Dichlorométhane CH_2Cl_2

PROBLEME 2

Donner le nom et la formule de tous les composés ioniques de formule C_nA_m que l'on peut à priori envisager avec les ions suivants ;

- a) Cations : Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}
- b) Anions : Na^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} .

SOLUTION

Noms et formules de tous les composés ioniques de formules C_nA_m que l'on peut a priori envisager avec les ions :

Avec l'ion chlorure :

- Chlorure de sodium NaCl
- Chlorure de cuivre CuCl_2
- Chlorure de fer FeCl_3
- Chlorure de calcium CaCl_2

Avec l'ion nitrate :

BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE

- Nitrate de sodium NaNO_3
- Nitrate de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
- Nitrate de fer $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$
- Nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

Avec l'ion phosphore

- Phosphate de sodium (Na_3PO_4)
- Phosphate de cuivre $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$
- Phosphate de calcium $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

Avec l'ion sulfate

- Sulfate de sodium (Na_2SO_4)
- Sulfate de cuivre CuSO_4
- Sulfate de fer $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

Sulfate de calcium CaSO_4

PROBLEME 3

Par analogie avec le p^{H} d'une solution, on peut définir le p^{OH} d'une solution

- 1) Définir le p^{OH} d'une solution.
- 2) Trouver une relation entre les p^{H} , p^{OH} et p^{Ke} .
- 3) Quel serait à 25°C , le p^{OH} d'une solution pour laquelle $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \text{ mol/L}$.

SOLUTION

- 1) Définition du p^{OH} d'une solution

Le p^{OH} d'une solution, est l'opposé de logarithme décimal de sa concentration en ion hydroxyde exprimé en mol/L.

$$p^{\text{OH}} = -\log[\text{HO}^-]$$

- 2) Relation entre p^{H} , p^{OH} et p^{Ke}

D'après le produit ionique de l'eau :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-] = K_e$$

Multiplions membre à membre par $-\log$

$$-\log[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-] = -\log K_e$$

$$p^{\text{H}} + p^{\text{OH}} = p^{\text{Ke}}$$

- 3) p^{OH} d'une solution de concentration $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3} \text{ mol/L}$

$$p^{\text{H}} + p^{\text{OH}} = p^{\text{Ke}}$$

$$p^{\text{OH}} = p^{\text{Ke}} + \log[\text{H}_3\text{O}^+] = 14 + \log 10^{-3}$$

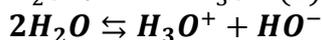
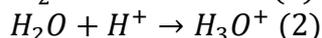
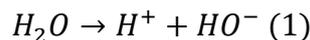
$$p^{\text{OH}} = 11$$

PROBLEME 4

Rappeler l'équation d'autoprotolyse de l'eau. En vous inspirant de cette équation, écrire les autoprotolyses de l'ammoniac NH_3 et de l'éthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ purs.

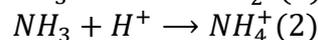
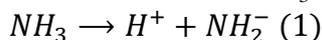
SOLUTION

Rappel de l'équation d'autoprotolyse de l'eau



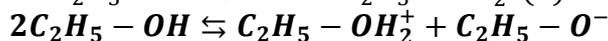
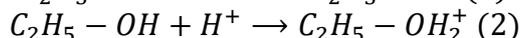
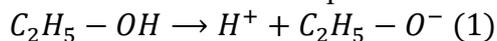
Inspirons-nous de cette équation, pour écrire les autoprotolyses de l'ammoniac et de l'éthanol pur

Pour l'ammoniac NH_3



BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE

Pour l'éthanol pur



PROBLEME 5

A 37°C, le produit ionique K_e de l'eau est tel que $p^{Ke}=13,6$. Définir à cette température, une solution neutre, acide ou basique. La salive a, à 37°C, un p^H de 6,85. Est-elle acide ou basique ?

SOLUTION

Définissons à 37°C, une solution acide, basique et neutre

✚ Solution acide : une solution est dite acide à 37°C, lorsque :

$$p^H < \frac{1}{2} p^{Ke} \Rightarrow p^H < \frac{1}{2} 13,6$$

$$p^H < 6,80$$

✚ Solution neutre : une solution est dite neutre à 37°C, lorsque :

$$p^H = 6,80$$

✚ Solution basique : une solution est dite basique à 37°C, lorsque :

$$p^H > 6,80$$

La salive à 37°C a un $p^H=6,85$ alors, elle est basique.

PROBLEME 6

A 25°C, on mesure le p^H de trois solutions aqueuses A, B et C ; on trouve :

$$p_A^H = 2,7, p_B^H = 5,8 \text{ et } p_C^H = 11,3$$

Déterminer les concentrations des ions hydronium et hydroxyde de chacune de ces solutions.

SOLUTION

Détermination des concentrations des ions hydronium et hydroxyde de chacune de ces solutions :

D'après la définition du p^H et en tenant compte de produit ionique à 25°C, on obtient le tableau ci-dessous :

Solution	$[H_3O^+]$ (mol/L)	$[HO^-]$ (mol/L)	p^H
A	2×10^{-3}	5×10^{-12}	2,7
B	$1,58 \times 10^{-6}$	$6,33 \times 10^{-9}$	5,8
C	5×10^{-12}	2×10^{-3}	11,3

PROBLEME 7

Compléter le tableau suivant à 25°C.

$[H_3O^+]$ (mol/L)	$[HO^-]$ (mol/L)	p^H	Nature de la solution
4×10^{-10}	$2,5 \times 10^{-5}$	9,4	Basique
$2,2 \times 10^{-13}$	$4,5 \times 10^{-2}$	12,7	Basique
$2,5 \times 10^{-3}$	4×10^{-12}	2,6	Acide
$6,2 \times 10^{-9}$	$1,6 \times 10^{-6}$	8,2	Basique
$5,5 \times 10^{-13}$	$1,8 \times 10^{-2}$	12,3	Basique
$2,5 \times 10^{-8}$	4×10^{-7}	7,6	Basique
$8,6 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^{-9}$	5,1	Acide
$3,2 \times 10^{-12}$	$3,2 \times 10^{-3}$	11,4	Basique

PROBLEME 8

1) A 25°C, une solution aqueuse a une concentration en ions H_3O^+ de $1,6 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Quel est son p^H ?

BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE

En utilisant deux indicateurs bien choisis, on souhaite vérifier, à une unité de p^H près, ce résultat. Proposer deux indicateurs adaptés à la solution étudiée.

- 2) Même questions pour une solution telle que : $[HO^-] = 1,6 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$.

SOLUTION

- 1) Calcul de p^H de la solution

$$p^H = -\log[H_3O^+] = -\log 1,6 \times 10^{-4} = 4 - \log 1,6 = 3,79$$
$$p^H \approx 3,8$$

Jaune d'alizarine et rouge de méthyle convient.

- 2) Détermination d'abord du p^H de la solution telle que $[HO^-] = 1,6 \times 10^{-5}$

$$p^H + p^{OH} = p^{Ke} \Rightarrow p^H = p^{Ke} - p^{OH} = 14 + \log[HO^-] = 14 + \log 1,6 \times 10^{-5}$$
$$p^H = 9,20$$

Rouge de crésol et rouge d'alizarine convient.

PROBLEME 9

On donne $K_e = 2,5 \cdot 10^{-13}$ à 80°C .

- 1) Une solution aqueuse a, à cette température, un p^H égal à 6,5 ; est-elle acide ou basique ?
- 2) Quel est son p^H à 80°C ?
- 3) Le p^H d'une solution aqueuse est 4,7 à 80°C . En déduire la concentration $[HO^-]$.

SOLUTION

- 1) Nature de la solution à 80°C

$$p^H = \frac{1}{2} p^{Ke} = \frac{1}{2} (-\log K_e) = \frac{1}{2} (-\log 2,5 \times 10^{-13}) = 6,30$$

La solution de $p^H = 6,5$ à 80°C est basique.

- 2) Détermination du p^H à 80°C

$$p^H = p^{Ke} - p^{OH} = -\log K_e + \log \frac{n_{HO^-}}{V_s} = -\log 2,5 \times 10^{-13} + \log \frac{10^{-4}}{0,2} = 9,30$$
$$p^H = 9,30$$

- 3) Concentration de $[HO^-]$

$$p^H = p^{Ke} - p^{OH} \Rightarrow p^{OH} = p^{Ke} - p^H \Leftrightarrow -\log[HO^-] = -\log K_e - p^H$$
$$[HO^-] = 10^{\log K_e + p^H} = 10^{\log 2,5 \times 10^{-13} + 4,7} = 10^{-7,9} = 1,25 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$
$$[HO^-] = 1,25 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

PROBLEME 10

Dans une fiole jaugée de 250ml, on met :

- 20ml d'une solution de NaCl à 0,8mol/l ;
- 50ml de solution de CaBr₂ à 0,5mol/l ;
- $3 \cdot 10^{-2}$ mol de chlorure de calcium ;
- 10,3g de bromure de sodium solide.

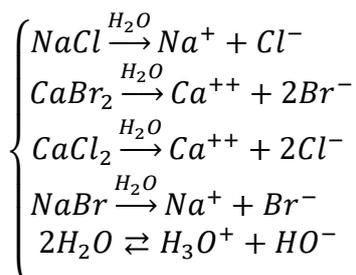
On complète à 250ml avec de l'eau distillée.

- 1) Déterminer la quantité de matière en mol et la concentration en mol/l de chaque ion.
- 2) Vérifier que la solution est électriquement neutre. On admettra qu'il ne se produit aucune réaction entre les différents ions présents.

SOLUTION

Equations des dissolutions des composés ioniques :

BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE



1) Quantité de matière et concentration de chaque ion présent dans la solution

Pour l'ion sodium Na^+ présent dans la solution de chlorure de sodium et bromure de sodium

$$n_{\text{Na}^+} = n_1(\text{Na}^+) + n_4(\text{Na}^+) = C_1V_1 + \frac{m}{M} = 0,8 \times 0,025 + \frac{10,3}{103} = 0,12\text{mol}$$

$$n_{\text{Na}^+} = \mathbf{0,12\text{mol}}$$

Pour l'ion chlorure Cl^-

$$n_{\text{Cl}^-} = n_1(\text{Cl}^-) + n_3(\text{Cl}^-) = C_1V_1 + 2n_3 = 0,8 \times 0,025 + 2 \times 3 \times 10^{-2} = 0,08\text{mol}$$

$$n_{\text{Cl}^-} = \mathbf{0,08\text{mol}}$$

Pour l'ion calcium Ca^{++}

$$n_{\text{Ca}^{++}} = n_2(\text{Ca}^{++}) + n_3(\text{Ca}^{++}) = C_2V_2 + n_3 = 0,5 \times 0,05 + 0,03 = 0,055\text{mol}$$

$$n_{\text{Ca}^{++}} = \mathbf{0,055\text{mol}}$$

Pour l'ion bromure Br^-

$$n_{\text{Br}^-} = n_2(\text{Br}^-) + n_4(\text{Br}^-) = 2C_2V_2 + \frac{m}{M} = 2 \times 0,5 \times 0,05 + \frac{10,3}{103} = 0,15\text{mol}$$

$$n_{\text{Br}^-} = \mathbf{0,15\text{mol}}$$

$$\begin{cases} [\text{Na}^+] = \frac{n_{\text{Na}^+}}{V_S} \\ [\text{Cl}^-] = \frac{n_{\text{Cl}^-}}{V_S} \\ [\text{Ca}^{++}] = \frac{n_{\text{Ca}^{++}}}{V_S} \\ [\text{Br}^-] = \frac{n_{\text{Br}^-}}{V_S} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} [\text{Na}^+] = \frac{0,12\text{mol}}{0,25} \\ [\text{Cl}^-] = \frac{0,08\text{mol}}{0,25} \\ [\text{Ca}^{++}] = \frac{0,055\text{mol}}{0,25} \\ [\text{Br}^-] = \frac{0,15\text{mol}}{0,25} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} [\text{Na}^+] = \mathbf{4,8 \times 10^{-1} \text{mol/L}} \\ [\text{Cl}^-] = \mathbf{3,2 \times 10^{-1} \text{mol/L}} \\ [\text{Ca}^{++}] = \mathbf{2,2 \times 10^{-1} \text{mol/L}} \\ [\text{Br}^-] = \mathbf{6 \times 10^{-1} \text{mol/L}} \end{cases}$$

2) Vérification de la loi d'électroneutralité de la solution

Une solution étant électriquement neutre, la somme des cations est égale à la somme des anions.

$$\sum [\text{Cations}] = \sum [\text{Anions}]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] + 2[\text{Ca}^{++}] = [\text{HO}^-] + [\text{Cl}^-] + [\text{Br}^-]$$

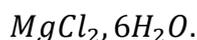
$$10^{-7} + 4,8 \times 10^{-1} + 2 \times 2,2 \times 10^{-1} = 10^{-7} + 3,2 \times 10^{-1} + 6 \times 10^{-1}$$

$$0,92 = 0,92$$

Alors, la solution est électriquement neutre.

PROBLEME 11

On dispose d'une solution de nitrate de potassium KNO_3 à 0,5mol/l, d'une solution de nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ à 0,8mol/l, d'une solution de chlorure de potassium à 1mol/l et de chlorure de magnésium cristallisé, de formule :



On souhaite préparer un litre de solution contenant les ions Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , NO_3^- et Cl^- tels que :

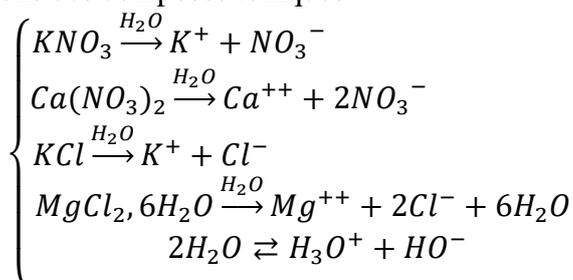
BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE

$$[Mg^{2+}] = 0,2 \text{ mol/L}; [NO_3^-] = 0,25 \text{ mol/L}; [Ca^{2+}] = 0,1 \text{ mol/L}; [K^+] = 0,25 \text{ mol/L}$$

- 1) Déterminer les volumes des solutions et la masse de solide à mélanger pour préparer cette solution, que l'on complète à 1l avec de l'eau distillée.
- 2) Calculer directement la concentration $[Cl^-]$
- 3) Vérifier l'électroneutralité de la solution.

SOLUTION

Equations des dissolutions des composés ioniques



- 1) Volumes des solutions et la masse de solide à mélanger pour préparer cette solution

$$n_{K^+} = n_1(K^+) + n_3(K^+) = n_1 + n_3 = C_1V_1 + C_3V_3$$

$$[K^+]V_S = C_1V_1 + C_3V_3 \quad (1)$$

$$n_{Ca^{++}} = n_2 \Rightarrow [Ca^{++}]V_S = C_2V_2 \Leftrightarrow V_2 = \frac{[Ca^{++}]V_S}{C_2} = \frac{0,1 \times 1}{0,8} = 0,125L$$

$$V_2 = 125mL$$

$$n_{NO_3^-} = n_1(NO_3^-) + n_2(NO_3^-)$$

$$[NO_3^-]V_S = C_1V_1 + 2C_2V_2 \Leftrightarrow V_1 = \frac{[NO_3^-]V_S - 2C_2V_2}{C_1} = \frac{0,25 \times 1 - 2 \times 0,8 \times 0,125}{0,5}$$

$$V_1 = 0,1L = 100mL$$

En tenant compte de (1), on trouve :

$$V_3 = \frac{[K^+]V_S - C_1V_1}{C_3} = \frac{0,25 \times 1 - 0,5 \times 0,1}{1} = 0,2L = 200mL$$

$$V_3 = 0,2L = 200mL$$

$$n_{Cl^-} = n_3(Cl^-) + n_4(Cl^-)$$

$$[Cl^-]V_S = C_3V_3 + 2 \frac{m}{M} \quad (2)$$

$$n_{Mg^{++}} = n_4 \Rightarrow [Mg^{++}]V_S = \frac{m}{M} \Leftrightarrow m = [Mg^{++}]V_S \times M = 0,2 \times 1 \times 203 = 40,6g$$

$$m = 40,6g$$

- 2) Concentration de l'ion chlorure Cl^-

En tenant compte de (2), on obtient :

$$[Cl^-] = \frac{1}{V_S} \left(C_3V_3 + 2 \frac{m}{M} \right) = 1 \times 0,2 + 2 \times \frac{40,6}{203} = 0,6 \text{ mol/L}$$

$$[Cl^-] = 0,6 \text{ mol/L}$$

- 3) Electroneutralité de la solution

Une solution étant électriquement neutre, la somme des cations est égale à la somme des anions.

$$\sum [Cations] = \sum [Anions]$$

$$[H_3O^+] + 2[Ca^{++}] + 2[Mg^{++}] + [K^+] = [HO^-] + [Cl^-] + [NO_3^-]$$

$$10^{-7} + 2 \times 0,1 + 2 \times 0,2 + 0,25 = 10^{-7} + 0,6 + 0,25$$

BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE

$$0,85 = 0,85$$

Alors la solution est électriquement neutre.

PROBLEME 12

Une solution S_1 possède une concentration $C_1=0,1\text{mol/l}$. On prélève 50ml de S_1 auxquels on ajoute 450ml d'eau distillée. On obtient une solution S_2 de concentration C_2 .

On dilue 25 fois la solution S_2 . On obtient une solution S_3 de concentration C_3 .

Calculer les concentrations C_2 et C_3 des solutions diluées.

SOLUTION

Concentration C_2 et C_3 des solutions diluées.

D'après la conservation de la quantité de matière

$$C_1V_1 = C_2V_2 \text{ avec } V_2 = V_1 + V_{H_2O} \Rightarrow C_1V_1 = C_2(V_1 + V_{H_2O}) \Leftrightarrow C_2 = \frac{C_1V_1}{V_1 + V_{H_2O}} = \frac{0,1 \times 50}{50 + 450}$$

$$C_2 = 0,01 \text{ mol/L}$$

$$C_3 = \frac{C_2}{X} = \frac{0,01}{25} = 4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$C_3 = 4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

EXERCICES PROPOSES

PROBLEME 13

1) On dispose d'une solution aqueuse S_1 de volume $V_1=20\text{ml}$ et de concentration $C_1=0,6\text{mol.L}^{-1}$. On dilue trois fois la solution S_1 . Calculer :

a) Le volume V_2 de la solution S_2 . En déduire le volume d'eau V_e utilisé.

b) Calculer la concentration C_2 de la solution S_2 utilisée.

2) A 25°C , le p^H de l'eau pure est égal à 7.

a) Calculer le nombre de mole de molécule d'eau dans 1L d'eau pure. (Masse volumique de l'eau $\rho = 1\text{Kg/L}$).

b) Calculer le nombre de moles d'ion H_3O^+ dans 1L d'eau.

c) Calculer le pourcentage des molécules d'eau qui ont réagi. En déduire la nature de la réaction d'autoprotolyse de l'eau.

PROBLEME 14

1) On dissout une masse $m=0,27\text{g}$ de chlorure de cuivre II (CuCl_2) dans un volume $V=500\text{ml}$ d'eau pure à 25°C . Calculer :

a) Calculer la concentration massique volumique de la solution.

b) Calculer la concentration molaire volumique de la solution.

c) Calculer la concentration molaire volumique de chaque espèce ionique en solution.

2) On dissout dans l'eau pure des composés ioniques suivants : chlorure de cuivre II, sulfate de sodium (Na_2SO_4), phosphate de sodium (Na_3PO_4).

a) Ecrire les équations de dissociation des différents composés ioniques dans l'eau et donner les espèces chimiques ioniques en solution.

b) Ecrire l'équation d'électroneutralité de la solution.

PROBLEME 15

Dans une solution aqueuse supposée diluée, on pose :

$[H_3O^+]$ concentration des ions hydronium ; $[HO^-]$ concentration des ions hydroxyde ;

$$x = \frac{[H_3O^+]}{[HO^-]} ; [H_3O^+] \times [HO^-] = Ke.$$

1) Exprimer $[HO^-]$ et $[H_3O^+]$ en fonction de x et Ke .

2) Montrer que :

$$p^H = \frac{1}{2}(p^{ke} - \log x)$$

3) A 25°C , $p^{ke} = 14$; en déduire les intervalles de variation de $[H_3O^+]$, $[HO^-]$ et x .

BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE

- 4) Tracer la courbe du graphe $p^H = f(x)$.
- 5) En déduire les limites de variation du p^H à 25°C.

PROBLEME 16

On dispose au laboratoire d'une solution aqueuse S_1 de nitrate de potassium (KNO_3) à $C_1=0,5\text{mol/L}$; d'une solution aqueuse S_2 de chlorure de potassium (KCl) à $C_2=1\text{mol/L}$ et de chlorure de magnésium cristallisé de formule ($MgCl_2, 6H_2O$).

On souhaite préparer $V_s=500\text{ml}$ de solution contenant les ions $Mg^{+2}, K^+, NO_3^-, Cl^-$ tels que :

$$[K^+] = 0,5\text{mol.l}^{-1}; [Cl^-] = 0,75\text{mol.l}^{-1}; [NO_3^-] = 0,2\text{mol.l}^{-1}$$

- 1) Ecrire les équations-bilans de dissolution des solutions ioniques dans l'eau.
Déterminer les volumes V_1 et V_2 des solutions et la masse m de solide ionique à mélanger pour préparer cette solution que l'on complète à 500ml d'eau distillée.
- 2) La solution S étant préparée, montrer que :
 - a) La concentration molaire des ions $[Mg^{+2}]$ dans S est égale à 0,2mol/L.
 - b) S est électriquement neutre.

On donne : masse molaire molaire de $MgCl_2, 6H_2O$ est $M=203\text{g/mol}$.

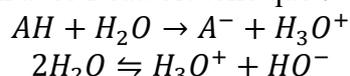
II) ACIDES FORTS ET BASES FORTES

A) Acides forts

Un acide est fort, lorsque :

- Sa réaction avec l'eau est totale ;
- Sa concentration réelle C est égale à sa concentration potentielle $[H_3O^+]$;
- Son pourcentage d'ionisation est 100%.

Soit AH , un acide fort, sa réaction avec l'eau est telle que :



Exemples :

Acide chlorhydrique HCl ;

Acide bromhydrique HBr ;

Acide perchlorique $HClO_4$;

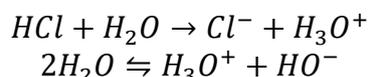
Acide iodhydrique HI ;

Acide sulfurique H_2SO_4 etc...

Etude qualitative et quantitative de l'acide chlorhydrique (HCl)

Qualitativement, la solution aqueuse d'acide chlorhydrique vire au jaune au BBT (Bleu de bromothymol), elle est donc acide.

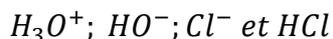
La dissolution de chlorure d'hydrogène dans l'eau est totale et s'ionise facilement selon l'équation :



Quantitativement, considérons une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration $C=10^{-2}\text{mol/L}$ et de $p^H=2,0$.

Exploisons ce résultat à 25°C, pour démontrer la force de l'acide.

Inventaire des espèces chimiques



Déterminons la concentration des espèces chimiques présentes dans la solution

D'après la définition du p^H

$$p^H = -\log[H_3O^+] \Leftrightarrow [H_3O^+] = 10^{-p^H} = 10^{-2} = 10^{-2}\text{mol/L} \\ [H_3O^+] = 10^{-2}\text{mol/L}$$

D'après le produit ionique de l'eau à 25°C

BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE

$$[HO^-] = \frac{Ke}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} \text{ mol/L}$$
$$[HO^-] = 10^{-12} \text{ mol/L}$$

D'après la loi d'électroneutralité de la solution

$$\sum [Cations] = \sum [Anions]$$
$$[H_3O^+] = [HO^-] + [Cl^-]$$
$$[Cl^-] = 10^{-2} \text{ mol/L}$$

D'après la conservation de la matière

$$C = [HCl] + [Cl^-] \Leftrightarrow [HCl] = C - [Cl^-] = 10^{-2} - 10^{-2} = 0$$
$$[HCl] = 0$$

Il n'existe pas de molécules d'acide chlorhydrique dans la solution d'acide chlorhydrique.

$$[H_2O] = \frac{1000 \times 1}{18} = 55,55 \text{ mol/L}$$

D'après le pourcentage d'ionisation

$$\alpha = \frac{[H_3O^+]}{C} \times 100 = 100\%$$
$$\alpha = 100\%$$

Conclusion : Dans 100% d'acide chlorhydrique, 100% sont ionisés, alors l'acide chlorhydrique est un acide fort.

Détermination du p^H d'un acide fort

$$p^H = -\log nC \text{ avec } n \text{ le nombre de dissociation.}$$

Pour un monoacide fort tel que l'acide chlorhydrique HCl, acide bromhydrique HBr $n=1$.

Pour un diacide fort tel que l'acide sulfurique H_2SO_4 $n=2$.

Mélange de deux acides forts : considérons deux (2) solutions d'acides AH_1 et AH_2 de concentrations C_1 et C_2 et de volumes respectifs V_1 et V_2 . En mélangeant ces deux (2) solutions précédentes, on trouve une solution finale de p_f^H .

Déterminons le p_f^H de la solution finale :

$$n_f = n_1 + n_2 \Rightarrow C_f V_f = C_1 V_1 + C_2 V_2 \Leftrightarrow C_f = \frac{C_1 V_1 + C_2 V_2}{V_1 + V_2}$$
$$p_f^H = -\log \frac{C_1 V_1 + C_2 V_2}{V_1 + V_2}$$

Généralisation : si le mélange est constitué de n acides.

$$p_f^H = -\log \frac{C_1 V_1 + C_2 V_2 + \dots \dots \dots C_n V_n}{V_1 + V_2 \dots \dots \dots V_n}$$

Dilution d'un acide fort : considérons un acide fort noté AH de concentration C_i et de volume initial V_i . Diluons n fois cette solution, on obtient une nouvelle solution de concentration C_f et de volume V_f .

Déterminons le p_f^H de la solution finale

Conservation de la quantité de matière

$$n_i = n_f \Rightarrow C_i V_i = C_f V_f \Leftrightarrow C_f = \frac{C_i V_i}{V_i + V_{H_2O}}$$
$$p_f^H = -\log \frac{C_i V_i}{V_i + V_{H_2O}}$$

Avec l'utilisation du facteur de dilution n on a :

BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE

$$C_f = \frac{C_i}{n} \Rightarrow -\log C_f = -\log \frac{C_i}{n} \Leftrightarrow p_f^H = p_i^H + \log n$$
$$p_f^H = p_i^H + \log n$$

Conclusion : ≤ Lorsqu'on dilue n fois une solution d'acide fort telle que $\frac{C_i}{n} \geq 10^{-6}$ alors le p^H initial augmente de $\log n$

B) BASES FORTES

Une base est dite forte, lorsque :

- Sa réaction avec l'eau est totale ;
- Sa concentration réelle C est égale à sa concentration potentielle $[HO^-]$;
- Son pourcentage d'ionisation est 100%.

Exemples :

L'hydroxyde de sodium NaOH ;

L'hydroxyde de potassium KOH ;

L'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$ etc..

Etude qualitative et quantitative d'une solution d'hydroxyde de sodium

Qualitativement, la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium vire au bleu au BBT, elle est donc une solution basique.

Quantitativement, considérons une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $C = 10^{-2} \text{ mol/L}$ avec un $p^H=12,0$. Avec ces données, démontrons la force de la base. Inventaire des espèces chimiques



Déterminons la concentration des espèces chimiques présentes dans la solution

D'après la définition du p^H

$$p^H = -\log[H_3O^+] \Leftrightarrow [H_3O^+] = 10^{-p^H} = 10^{-12} = 10^{-12} \text{ mol/L}$$
$$[H_3O^+] = 10^{-12} \text{ mol/L}$$

D'après le produit ionique de l'eau à 25°C

$$[HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-12}} = 10^{-2} \text{ mol/L}$$
$$[HO^-] = 10^{-2} \text{ mol/L}$$

D'après la loi d'électroneutralité de la solution

$$\sum [Cations] = \sum [Anions]$$
$$[H_3O^+] + [Na^+] = [HO^-]$$
$$[Na^+] = 10^{-2} \text{ mol/L}$$

D'après la conservation de la matière

$$C = [NaOH] + [Na^+] \Leftrightarrow [NaOH] = C - [Na^+] = 10^{-2} - 10^{-2} = 0$$
$$[NaOH] = 0$$

Il n'existe pas de molécules d'hydroxyde de sodium dans la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

$$[H_2O] = \frac{1000 \times 1}{18} = 55,55 \text{ mol/L}$$

D'après le pourcentage d'ionisation

$$\alpha = \frac{[HO^-]}{C} \times 100 = 100\%$$
$$\alpha = 100\%$$

Conclusion : Dans 100% d'hydroxyde de sodium, 100% sont ionisés, alors d'hydroxyde de sodium est une base forte.

BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE

Détermination du p^H d'une base forte

$$p^H = 14 + \log nC \text{ avec } n \text{ le nombre de dissociation.}$$

Pour une monobase forte telle que l'hydroxyde de sodium NaOH $n=1$.

Pour un dibase forte telle que l'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ $n=2$.

Mélange de deux bases fortes

Déterminons le p_f^H de la solution finale :

$$n_f = n_1 + n_2 \Rightarrow C_f V_f = C_1 V_1 + C_2 V_2 \Leftrightarrow C_f = \frac{C_1 V_1 + C_2 V_2}{V_1 + V_2}$$

$$p_f^H = 14 + \log \frac{C_1 V_1 + C_2 V_2}{V_1 + V_2}$$

Généralisation : si le mélange est constitué de n bases.

$$p_f^H = 14 + \log \frac{C_1 V_1 + C_2 V_2 + \dots \dots \dots C_n V_n}{V_1 + V_2 \dots \dots \dots V_n}$$

Dilution d'une base forte : considérons une base forte noté BH de concentration C_i et de volume initial V_i . Diluons n fois cette solution, on obtient une nouvelle solution de concentration C_f et de volume V_f .

Déterminons le p_f^H de la solution finale

Conservation de la quantité de matière

$$n_i = n_f \Rightarrow C_i V_i = C_f V_f \Leftrightarrow C_f = \frac{C_i V_i}{V_i + V_{H_2O}}$$

$$p_f^H = 14 + \log \frac{C_i V_i}{V_i + V_{H_2O}}$$

Avec l'utilisation du facteur de dilution n on a :

$$C_f = \frac{C_i}{n} \Rightarrow 14 + \log C_f = 14 + \log \frac{C_i}{n} \Leftrightarrow p_f^H = p_i^H - \log n$$

$$p_f^H = p_i^H - \log n$$

Conclusion : \leq Lorsqu'on dilue n fois une solution de base forte telle que $\frac{C_i}{n} \geq 10^{-6}$ alors le p^H initial diminue de $\log n \geq$

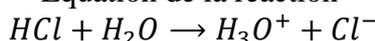
PROBLEMES CORRIGES

PROBLEME 1

Une eau industrielle ne contenant que de l'acide chlorhydrique a un p^H égal à 4,2. Quelle dilution faut-il faire subir à cette eau avant de la rejeter en rivière si l'on veut que son p^H soit supérieur à 6,2. On admettra que l'eau utilisée pour la dilution a un p^H voisin de 7.

SOLUTION

Equation de la réaction



Lorsqu'on dilue une solution d'acide fort telle que $\frac{C}{n} \geq 10^{-6}$, le p^H final augmente de $\log n$.

$$p_f^H = p_i^H + \log n$$

$$p_f^H - p_i^H = \log n$$

$$(p_f^H - p_i^H) \log 10 = \log n$$

$$\log 10^{p_f^H - p_i^H} = \log n$$

$$n = 10^{p_f^H - p_i^H}$$

$$n = 10^{6,2 - 4,2} = 100$$

$$n = 100$$

BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE

Conclusion : il faut diluer 100 fois cette solution avant de la rejeter en rivière.

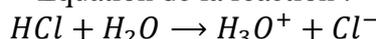
PROBLEME 2

Le ballon utilisé pour l'expérience du jet d'eau a un volume de 0,75l ; il a été rempli sous une pression de 101,3kPa à 25°C avec du chlorure d'hydrogène sec. En fin d'expérience, on obtient 0,6L de solution, tout le gaz HCl étant dissous.

- 1) Calculer la quantité (en mol) de gaz HCl dissous.
- 2) En déduire le p^H de la solution ainsi préparée.

SOLUTION

Equation de la réaction :



- 1) Quantité en mol de gaz HCl dissous :

D'après la loi des gaz parfait :

$$PV = nRT \Rightarrow n = \frac{PV}{RT} = \frac{101,3 \times 10^3 \times 0,75 \times 10^{-3}}{8,31(25 + 273,15)} = 0,03mol$$
$$n = \mathbf{0,03mol}$$

- 2) p^H de la solution ainsi préparée :

$$p^H = -\log C \text{ avec } C = \frac{n}{V_s} \Rightarrow p^H = -\log \frac{n}{V_s} = -\log \frac{0,03mol}{0,6L} = 1,3$$
$$p^H = \mathbf{1,3}$$

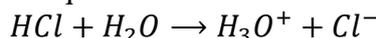
PROBLEME 3

Une solution d'acide chlorhydrique a un p^H de 2,3.

- 1) A l'aide de cette solution, on souhaite préparer 2L de solution ayant un p^H égal à 3 ; comment procéder ? On précisera, notamment, la verrerie nécessaire pour cette préparation.
- 2) Quel volume de gaz HCl, pris à 25°C sous une pression de 101,3kPa, faut-il dissoudre dans 2L d'eau pour obtenir la même solution ?

SOLUTION

Equation de la réaction :



- 1) Mode opératoire

Détermination du volume de la solution qu'il faut prélever :

La dilution permet la conservation de la matière :

$$n_i = n_f \Rightarrow C_i V_i = C_f V_f \Leftrightarrow V_i = \frac{C_f V_f}{C_i} = \frac{10^{-p_f^H} V_f}{10^{-p_i^H}} = \frac{10^{-3} \times 2}{10^{-2,3}} = \frac{2 \times 10^{-3}}{5 \times 10^{-3}} = \mathbf{0,4l}$$

Détermination du volume d'eau utilisé lors de la dilution :

$$V_f = V_i + V_{H_2O} \Rightarrow V_{H_2O} = V_f - V_i = 2 - 0,4 = \mathbf{1,6l}$$

Mode opératoire : il faut prélever 0,4L de la solution d'acide chlorhydrique avec une pipette jaugée mettre dans une fiole jaugée de 2L et compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

- 2) Volume de gaz d'HCl dissous

D'après la loi des gaz parfait :

$$PV_{HCl} = nRT \Rightarrow V_{HCl} = \frac{nRT}{P} = 49mL$$
$$V_{HCl} = \mathbf{49ml}$$

PROBLEME 4

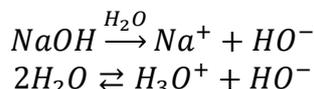
On dispose d'une solution A de NaOH, de $p^H=12$.

BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE

- 1) Quel volume d'eau faut-il ajouter à 50ml de A pour obtenir une solution B de $p^H=10,7$?
- 2) Quelle masse d'hydroxyde de sodium solide aurait-il fallu dissoudre pour préparer directement le même volume de B ? Conclure.

SOLUTION

Equation de la réaction



- 1) Volume d'eau qu'il faut ajouter à la solution

La dilution permet la conservation de la matière :

$$\begin{aligned}n_i &= n_f \Rightarrow C_i V_i = C_f V_f \Rightarrow C_i V_i = C_f (V_i + V_{H_2O}) \\ V_{H_2O} &= V_i \left(\frac{C_i}{C_f} - 1 \right) = V_i \left(\frac{10^{p_i^H - 14}}{10^{p_f^H - 14}} - 1 \right) = V_i \left(\frac{10^{-2}}{10^{-3,3}} - 1 \right) = 950ml \\ V_{H_2O} &= \mathbf{950ml}\end{aligned}$$

- 2) Masse d'hydroxyde de sodium solide

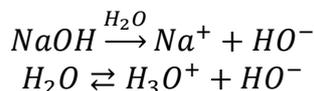
$$\begin{aligned}m_{NaOH} &= M_{NaOH} \times C_f (V_i + V_{H_2O}) = 40 \times 5 \times 10^{-4} \times 1 = 0,02g \\ m_{NaOH} &= \mathbf{0,02g}\end{aligned}$$

PROBLEME 5

On dispose à 25°C de quatre solutions d'hydroxyde de sodium A', B', C' et D' : A' a un $p^H=11,6$; B' est telle que $[HO^-] = 3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$; C' a été obtenue par dissolution de 2g d'hydroxyde de sodium dans 10L d'eau ; D' a été obtenue par addition de 400ml d'eau à 100ml de solution d'hydroxyde de sodium de $p^H=12,1$. Calculer le p^H des solutions B', C' et D', et classer ces quatre solutions par basicité croissante.

SOLUTION

Equation de la réaction



Calcul des p^H des solutions B', C' et D'

Pour la solution B'

$$\begin{aligned}p_{B'}^H &= 14 + \log[HO^-] = 14 + \log 3 \times 10^{-3} = 11,5 \\ p_{B'}^H &= \mathbf{11,5}\end{aligned}$$

Pour la solution C'

$$\begin{aligned}p_{C'}^H &= 14 + \log \frac{m}{M \times V_s} = 14 + \log \frac{2}{40 \times 10} = 14 + \log 7,5 \times 10^{-3} = 11,9 \\ p_{C'}^H &= \mathbf{11,9}\end{aligned}$$

Pour la solution D'

$$\begin{aligned}p_{D'}^H &= 14 + \log \frac{C_i V_i}{V_i + V_{H_2O}} = 14 + \log \frac{10^{p_i^H - 14} \times V_i}{V_i + V_{H_2O}} = 14 + \log \frac{10^{-1,9} \times 100}{500} \\ p_{D'}^H &= \mathbf{11,4}\end{aligned}$$

Classement des quatre solutions par ordre de basicité croissante

$$\mathbf{D' < B' < A' < C'}$$

PROBLEME 6

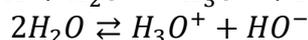
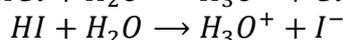
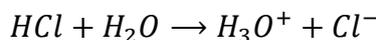
- 1) On mélange 200ml d'une solution A d'acide chlorhydrique, de $p^H=2,5$, et 300ml d'une solution B d'acide chlorhydrique, de p^H inconnu. Le mélange final C a un $p^H=2,8$. En déduire le p^H inconnu.

BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE

- 2) L'acide iodhydrique HI est, comme l'acide chlorhydrique HCl, un acide fort. On mélange 300ml d'acide iodhydrique de $p^H=3$ et 700ml d'acide chlorhydrique de $p^H=4$. Quel est le p^H de la solution obtenue ?

SOLUTION

Equation des réactions



- 1) Calcul du p^H de la solution B

$$n_A + n_B = n_C \Rightarrow n_B = n_C - n_A \Leftrightarrow C_B V_B = C_C V_C - C_A V_A$$

$$C_B V_B = C_C (V_A + V_B) - C_A V_A$$

$$C_B = \frac{C_C (V_A + V_B) - C_A V_A}{V_B} = \frac{10^{-p_C^H} (V_A + V_B) - 10^{-p_A^H} V_A}{V_B}$$

$$p_C^H = -\log \frac{10^{-p_C^H} (V_A + V_B) - 10^{-p_A^H} V_A}{V_B} = -\log \frac{10^{-2,8} (200 + 300) - 10^{-2,5} \times 200}{300} = 3,3$$

$$p_C^H = 3,3$$

- 2) P^H de la solution obtenue

$$p_f^H = -\log \frac{C_1 V_1 + C_2 V_2}{V_1 + V_2} = -\log \frac{10^{-p_1^H} V_1 + 10^{-p_2^H} V_2}{V_1 + V_2} = -\log \frac{10^{-3} \times 300 + 10^{-4} \times 700}{300 + 700}$$

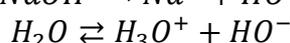
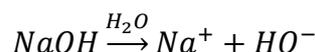
$$p_f^H = 3,45$$

PROBLEME 7

- 1) On mélange 0,8g d'hydroxyde de sodium dans 500ml d'eau pure. A la solution obtenue, on ajoute 1L d'une solution d'hydroxyde de sodium de $p^H=12$. Quel est le p^H de la solution finale ?
- 2) L'hydroxyde de potassium ou potasse KOH donne avec l'eau une réaction totale. On mélange 400ml d'une solution d'hydroxyde de potassium de $p^H=11,5$ avec 200ml d'une solution d'hydroxyde de sodium de $p^H=11$. Quel est le p^H de la solution ainsi préparée ?

SOLUTION

Equation de la réaction



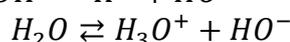
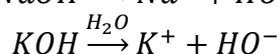
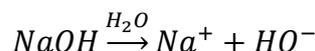
- 1) P^H de la solution finale

$$p_f^H = 14 + \log \frac{C_1 V_1 + C_2 V_2}{V_1 + V_2}$$

$$p_f^H = 14 + \log \frac{\frac{m}{M \cdot V_1} V_1 + 10^{p_2^H - 14} V_2}{V_1 + V_2} = 14 + \log \frac{\frac{0,8}{40} + 10^{12-14} \times 1}{1 + 0,5} = 14 + \log 2 \times 10^{-2}$$

$$p_f^H = 12,30$$

- 2) Equation de la réaction



P^H de la solution préparée

BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE

$$p_s^H = 14 + \log \frac{C_1 V_1 + C_2 V_2}{V_1 + V_2}$$

$$p_s^H = 14 + \log \frac{10^{p_1^H - 14} V_1 + 10^{p_2^H - 14} V_2}{V_1 + V_2} = 14 + \log \frac{10^{11,5 - 14} \times 400 + 10^{11 - 14} \times 200}{400 + 200}$$

$$p_s^H = 11,40$$

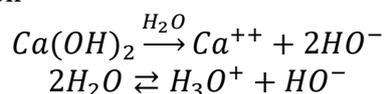
PROBLEME 8

L'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ donne avec l'eau une réaction totale tant que la solution n'est pas saturée ; la solution obtenue est souvent appelée eau de chaux. On dissout 0,5g d'hydroxyde de calcium dans 500ml d'eau.

- 1) Ecrire l'équation de la réaction de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ avec l'eau.
- 2) Calculer la concentration de la solution A d'hydroxyde de calcium ainsi obtenue ; en déduire $[\text{HO}^-]$ et le p^H de la solution A.
- 3) On ajoute à A, 500ml d'une solution B d'hydroxyde de sodium de p^H inconnu. Le p^H de la solution C obtenue est 12,2 ; en déduire le p^H inconnu.

SOLUTION

- 1) Equation de la dissolution



- 2) Concentration de la solution A d'hydroxyde de calcium

$$C_A = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{0,5}{74 \times 0,5} = 1,35 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$C_A = 1,35 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Concentration $[\text{HO}^-]$

D'après l'équation :

$$C_A = \frac{1}{2} [\text{HO}^-] \Rightarrow [\text{HO}^-] = 2C_A = 2 \times 1,35 \times 10^{-2} = 2,7 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[\text{HO}^-] = 2,7 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

p^H de la solution A

$$p_A^H = 14 + \log[\text{HO}^-] = 14 + \log 2,7 \times 10^{-2} = 12,3$$

$$p_A^H = 12,3$$

- 3) p^H inconnu

$$2n_A + n_B = n_C \Rightarrow n_B = n_C - 2n_A \Leftrightarrow C_B V_B = C_C V_C - 2C_A V_A$$

$$C_B V_B = C_C (V_A + V_B) - 2C_A V_A$$

$$C_B = \frac{C_C (V_A + V_B) - 2C_A V_A}{V_B} = \frac{10^{p_C^H - 14} (V_A + V_B) - 2C_A V_A}{V_B}$$

$$p_B^H = 14 + \log \frac{10^{p_C^H - 14} (V_A + V_B) - 2C_A V_A}{V_B}$$

$$p_B^H = 14 + \log \frac{10^{12,2 - 14} (500 + 500) - 2 \times 1,35 \times 10^{-2} \times 500}{500} = 11,66$$

$$p_B^H \approx 11,7$$

PROBLEME 9

BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE

On trouve dans le commerce des solutions d'acide chlorhydrique. L'étiquette d'un flacon commercial porte les indications suivantes : densité (par rapport à l'eau) : 1,18 ; 35% d'acide pur HCl (pourcentage en masse).

- 1) Déterminer la concentration de la solution commerciale.
- 2) On veut préparer 500ml d'une solution à 1mol/l d'acide chlorhydrique, par dilution d'un volume V d'acide commercial. Déterminer V.

SOLUTION

Equation de la réaction



- 1) Concentration de la solution commerciale

$$C = \frac{m}{M \cdot V_0} \text{ mais } m = \frac{d \cdot V \cdot C\%}{100} \Leftrightarrow C = \frac{d \cdot V \cdot C\%}{100 \cdot M \cdot V_0} = \frac{1,18 \times 1000 \times 35}{100 \times 36,5 \times 1} = 11,3 \text{ mol/L}$$
$$C = 11,3 \text{ mol/L}$$

- 2) Détermination du volume V

La dilution permet la conservation de la matière :

$$n_i = n_f \Rightarrow C_i V_i = C_f V_f \Rightarrow C \cdot V = C' \cdot V' \Leftrightarrow V = \frac{C' \cdot V'}{C} = \frac{1 \times 500}{11,3} = 44,2 \text{ mL}$$

$$V = 44,2 \text{ mL}$$

PROBLEME 10

L'acide sulfurique H_2SO_4 peut être considéré, en première approximation comme un diacide fort. On dispose d'une solution commerciale d'acide sulfurique de densité (par rapport à l'eau) : 1,815 ; 90% d'acide pur H_2SO_4 (pourcentage en masse).

- 1) On souhaite préparer 1L d'une solution A d'acide sulfurique à 1mol/L. Quel volume de solution commerciale utiliser pour cela ?
- 2) Ecrire l'équation de la réaction de l'acide sulfurique avec l'eau.
- 3) La solution précédemment obtenue sert à préparer deux solutions plus diluées : 500ml d'une solution B de $p^H=1,5$ et 250ml d'une solution C de $p^H=1$. Quels volumes de A utiliser pour cela ?
- 4) On mélange B et C. Quel est le p^H de la solution obtenue ?

SOLUTION

- 1) Volume de la solution commerciale utilisé pour cela

Concentration de la solution commerciale

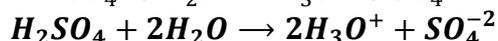
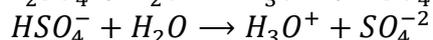
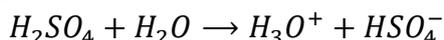
$$C = \frac{m}{M \cdot V_0} \text{ mais } m = \frac{d \cdot V \cdot C\%}{100} \Leftrightarrow C = \frac{d \cdot V \cdot C\%}{100 \cdot M \cdot V_0} = \frac{1,815 \times 1000 \times 90}{100 \times 98 \times 1} = 16,66 \text{ mol/L}$$
$$C = 16,66 \text{ mol/L}$$

La dilution permet la conservation de la matière :

$$n_i = n_f \Rightarrow C_i V_i = C_f V_f \Rightarrow C \cdot V = C' \cdot V' \Leftrightarrow V = \frac{C' \cdot V'}{C} = \frac{1 \times 1}{16,66} = 0,06 \text{ L}$$

$$V = 0,06 \text{ L}$$

- 2) Equation de la réaction



- 3) Volumes de la solution qu'il faut utiliser pour cela

La dilution permet la conservation de la matière :

$$n_i = n_f \Rightarrow C_i V_i = C_f V_f \Rightarrow C_A V_A = C_B V_B \Leftrightarrow V_A = \frac{C_B V_B}{C_A}$$

BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE

$$p_B^H = -\log 2 C_B \Rightarrow C_B = \frac{1}{2} 10^{-p_B^H}$$

$$V_A = \frac{10^{-p_B^H} V_B}{2 C_A} = \frac{10^{-1,5} \times 0,5}{2 \times 1} = 7,90 \text{ mL}$$

$$V_A = 7,90 \text{ mL}$$

$$n_i = n_f \Rightarrow C_i V_i = C_f V_f \Rightarrow C_A V_A = C_C V_C \Leftrightarrow V_A = \frac{C_C V_C}{C_A}$$

$$V_A = \frac{10^{-p_C^H} V_C}{2 C_A} = \frac{10^{-1} \times 0,25}{2 \times 1} = 12,5 \text{ mL}$$

$$V_A = 12,5 \text{ mL}$$

4) P^H de la solution obtenue

$$n_f = 2n_B + 2n_C = 2(C_B V_B + C_C V_C) \Leftrightarrow C_f (V_B + V_C) = 2(C_B V_B + C_C V_C)$$

$$C_f = \frac{2(C_B V_B + C_C V_C)}{(V_B + V_C)} = 2 \frac{\left(\frac{1}{2} 10^{-p_B^H} V_B + \frac{1}{2} 10^{-p_C^H} V_C\right)}{(V_B + V_C)} = 2 \frac{\left(\frac{1}{2} 10^{-1,5} \times 500 + \frac{1}{2} 10^{-1} \times 500\right)}{(500 + 250)}$$

$$C_f = 5,4 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$p_f^H = -\log C_f = -\log 5,4 \times 10^{-2} = 2 - \log 5,4 = 1,26$$

$$p_f^H = 1,26$$

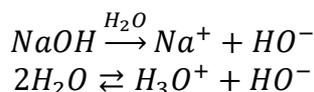
PROBLEME 11

La lessive de soude est une solution concentrée d'hydroxyde de sodium que l'on trouve facilement en droguerie.

- 1) Un flacon commercial de 1L de lessive de soude de densité (par rapport à l'eau) , 1,333, contient en masse 30% d'hydroxyde de sodium NaOH pur. Quelle est la concentration de la lessive de soude ?
- 2) On veut préparer, pour une séance de travaux pratiques, 2L d'une solution d'hydroxyde de sodium de $p^H=12,5$. Quel volume commercial faut-il utiliser pour cela ? Comment le mesurer ?
- 3) On verse 25ml de solution commerciale dans 1L d'eau. Quel est le p^H de la solution obtenue ?

SOLUTION

Equation de la réaction



1) Concentration de la lessive de soude

$$C = \frac{m}{M \cdot V} \text{ mais } m = \frac{d \cdot V \cdot C\%}{100} \Leftrightarrow C = \frac{d \cdot V \cdot C\%}{100 \cdot M \cdot V_0} = \frac{1,33 \times 1000 \times 30}{100 \times 40 \times 1} = 9,97 \text{ mol/L}$$

$$C = 9,97 \text{ mol/L}$$

2) Volume de solution commerciale

La dilution ne modifie pas la quantité de matière présente

$$n_i = n_f \Rightarrow C_i V_i = C_f V_f \Rightarrow C \cdot V = C' \cdot V' \Leftrightarrow V = \frac{C' \cdot V'}{C} = \frac{10^{12,5-14} \times 2}{9,97} = 6,34 \text{ mL}$$

$$V = 6,34 \text{ mL}$$

3) P^H de la solution obtenue

$$p_f^H = p_i^H - \log n$$

Cherchons le facteur de dilution

BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE

$$V_f = nV_i \Rightarrow (V_i + V_{H_2O}) = nV_i \Leftrightarrow n = \frac{(V_i + V_{H_2O})}{V_i} = \frac{25 + 1000}{25} = 41$$
$$p_f^H = 12,5 - \log 41 = 10,88 = 10,9$$
$$p_f^H = 10,9$$

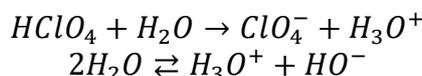
PROBLEME 12

L'acide perchlorique $HClO_4$ est un acide fort.

- 1) Ecrire la réaction de l'acide perchlorique avec l'eau.
- 2) Calculer les concentrations des ions présents dans 250ml d'une solution contenant $4 \cdot 10^{-3}$ mol d'acide perchlorique ; en déduire le p^H de la solution.
- 3) On veut préparer, à partir de la solution ci-dessus, 1L de solution de $p^H=3$. Déterminer le volume de solution qu'il faut prélever pour cela, et indiquer le matériel nécessaire à cette préparation.

SOLUTION

- 1) Equation de la réaction



- 2) Concentration des ions présents dans la solution

$$C = [H_3O^+] = \frac{n_{HClO_4}}{V_S} = \frac{4 \times 10^{-3}}{0,25} = 1,6 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$
$$[H_3O^+] = 1,6 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Produit ionique de l'eau à 25°C

$$[HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{1,6 \times 10^{-2}} = 6,25 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$$
$$[HO^-] = 6,25 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$$

Loi d'électroneutralité de la solution s'impose :

$$\sum [Cations] = \sum [Anions]$$
$$[H_3O^+] = [HO^-] + [ClO_4^-]$$
$$[ClO_4^-] = 1,6 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

p^H de la solution s'écrit :

$$p^H = -\log[H_3O^+] = -\log 1,6 \times 10^{-2} = 2 - \log 1,6 = 1,79$$
$$p^H \approx 1,8$$

- 3) Volume de solution qu'il faut prélever

La dilution ne modifie pas la quantité de matière présente

$$n_i = n_f \Rightarrow C_i V_i = C_f V_f \Rightarrow V_i = \frac{C_f V_f}{C_i} = \frac{10^{-3} \times 1}{1,6 \times 10^{-2}} = 0,0625L$$
$$V_i = 62,5 \text{ mL}$$

Il s'agit de prélever soigneusement **62,5 mL** avec une éprouvette graduée.

PROBLEME 13

On fait réagir 0,46g de sodium pur avec 100cm³ d'éthanol absolu. On admettra qu'il n'y a pas de variation sensible du volume au cours de la réaction.

- 1) Ecrire l'équation de la réaction entre le sodium et l'éthanol.
- 2) Calculer la concentration de la solution alcoolique d'éthanolate de sodium ainsi préparée.
- 3) Avec beaucoup de précaution, on ajoute la solution d'éthanolate de sodium à de l'eau distillée afin d'obtenir 500ml de solution. Ecrire l'équation de la réaction

BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE

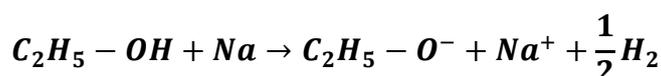
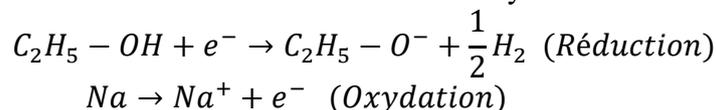
accompagnant cette dissolution. Pourquoi faut-il procéder avec précaution ? Calculer le p^H de la solution obtenue.

- 4) On fait à présent réagir 0,46g de sodium pur avec de l'eau distillée. Ecrire l'équation de la réaction. Calculer le p^H de la solution ainsi préparée.

SOLUTION

- 1) Equation de la réaction entre le sodium et l'éthanol

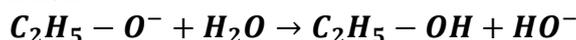
La réaction entre l'éthanol et sodium est une réaction d'oxydo-réduction.



- 2) Concentration de la solution alcoolique d'éthanolate de sodium

$$\begin{aligned} n_{C_2H_5-O^-} = n_{Na} &\Leftrightarrow C_{C_2H_5-O^-} \times V_{C_2H_5-O^-} = \frac{m}{M}(Na) \Leftrightarrow C_{C_2H_5-O^-} = \frac{m}{M \times V_{C_2H_5-O^-}} \\ C_{C_2H_5-O^-} &= \frac{0,46}{23 \times 0,1} = 0,2 \text{ mol/L} \\ C_{C_2H_5-O^-} &= \mathbf{0,2 \text{ mol/L}} \end{aligned}$$

- 3) Equation de la réaction



On procède avec précaution, car la réaction est très vive

p^H de la solution obtenue a pour expression :

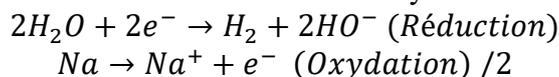
$$p^H = 14 + \log[HO^-]$$

Cherchons la concentration $[HO^-]$

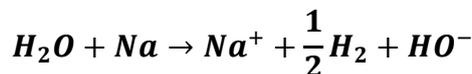
$$\begin{aligned} C_{C_2H_5-O^-} \times V_{C_2H_5-O^-} = [HO^-] \times V_s &\Leftrightarrow [HO^-] = \frac{C_{C_2H_5-O^-} \times V_{C_2H_5-O^-}}{V_s} = \frac{0,2 \times 100}{500} \\ [HO^-] &= 4 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \\ p^H &= 14 + \log 4 \times 10^{-2} = 12,6 \\ p^H &= \mathbf{12,6} \end{aligned}$$

- 4) Equation de la réaction

La réaction entre le sodium et l'eau est une réaction d'oxydoréduction



Ou encore :



p^H de la solution ainsi préparée

$$\begin{aligned} p^H &= 14 + \log[c] \\ n_{Na} = n_{HO^-} &\Rightarrow \frac{m}{M} = [HO^-] \times V_s \Leftrightarrow [HO^-] = \frac{m}{M \times V_s} = \frac{0,46}{23 \times 0,5} = 0,04 \text{ mol/L} \\ [HO^-] &= 4 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \\ p^H &= 14 + \log 4 \times 10^{-2} = 12,6 \\ p^H &= \mathbf{12,6} \end{aligned}$$

EXERCICES PROPOSES

PROBLEME 14

BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE

Une solution aqueuse d'acide nitrique (HNO_3) de concentration $C=3.10^{-2}$ mol/l à un $p^H=1,5$.

- 1) Montrer que l'acide nitrique est fort.
- 2) En déduire l'équation de sa réaction avec l'eau.
- 3) Donner les espèces chimiques en solution et calculer leurs concentrations.

PROBLEME 15

Pour déterminer la concentration C d'une solution S d'acide chlorhydrique, on y ajoute une solution de nitrate d'argent en excès.

- 1) Ecrire l'équation de la réaction qui se produit.
- 2) Indiquer si cette réaction modifie la quantité de moles H_3O^+ d'ions présents ?
- 3) Si on utilise 250cm^3 de S , on obtient un précipité qui lavé et séché a une masse $m=207\text{mg}$. En déduire la concentration de S .
- 4) Déterminer le p^H de la solution S et préciser la force du chlorure d'hydrogène.

PROBLEME 16

On considère une solution aqueuse d'acide nitrique de volume $V_A = 50\text{mL}$ et de concentration $C_A = 6,3 \times 10^{-4}\text{mol.L}^{-1}$. Le p^H est 3,2.

- 1) Montrer que l'acide nitrique est un acide fort. Ecrire l'équation de la réaction de dissolution.
- 2) On prélève $V_1=20\text{ml}$ de cette solution et on complète avec de l'eau pure afin d'obtenir un volume $V=100\text{ml}$. Préciser la verrerie nécessaire.
- 3) Calculer le p^H de la solution finale.

PROBLEME 17

- 1) A 250cm^3 d'une solution d'acide chlorhydrique de $p^H=2,6$, on ajoute 150cm^3 d'eau. Calculer le p^H de la solution obtenue.
- 2) Dans de l'eau pure, on fait arriver de chlorure d'hydrogène gazeux, puis on ajuste le volume à 200cm^3 . La mesure du p^H donne 3,1. Calculer le volume du gaz HCl qu'il a fallu dissoudre (dans les conditions de dissolution, le volume molaire est de 24L).
- 3) Dans 100cm^3 d'une solution d'acide chlorhydrique de $p^H=3,0$, on ajoute 200cm^3 d'une solution contenant 4.10^{-3} mol de chlorure de sodium par litre. Calculer la concentration des ions chlorure dans le mélange obtenu ainsi que le p^H du milieu.
- 4) A la solution obtenue en C, on ajoute 50cm^3 d'une solution de nitrate d'argent de concentration $0,012\text{mol/L}$. Calculer la masse de chlorure d'argent précipité.

On donne masse molaire : $\text{Cl}= 35,5\text{g/mol}$; $\text{Ag}=108\text{g/mol}$.

III) ACIDES FAIBLES ET BASES FAIBLES

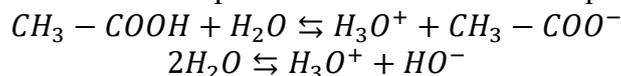
A) Acides faibles

Un acide est faible, lorsque :

- Sa réaction avec l'eau est partielle ;
- Sa concentration réelle C est différente de sa concentration potentielle $[\text{H}_3\text{O}^+]$;
- Son pourcentage d'ionisation est différent de 100%.

Etude qualitative et quantitative d'une solution d'acide éthanoïque

L'acide éthanoïque un liquide pur qui ne conduit pas le courant électrique, il n'est pas ionisé. La solution aqueuse d'acide éthanoïque conduit le courant électrique ; elle contient des ions. Ces ions proviennent de son ionisation partielle dans l'eau selon l'équation :



Dans l'étude qualitative, retenons que la solution aqueuse d'acide éthanoïque vire au jaune au BBT, elle est donc acide.

BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE

Quantitativement, considérons une solution aqueuse d'acide éthanóïque de concentration $C=10^{-2}$ mol/l avec un $p^H=3,4$. Exploitions ces valeurs à 25°C pour démontrer la force de l'acide.

Inventaire des espèces chimiques



Calcul des concentrations

D'après la définition du p^H

$$p^H = -\log[H_3O^+] \Leftrightarrow [H_3O^+] = 10^{-p^H} = 10^{-3,4} = 4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$
$$[H_3O^+] = 4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

D'après le produit ionique de l'eau à 25°C

$$[HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{4 \times 10^{-4}} = 2,5 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$$
$$[HO^-] = 2,5 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$$

D'après la loi d'électroneutralité de la solution

$$\sum [Cations] = \sum [Anions]$$
$$[H_3O^+] = [HO^-] + [CH_3 - COO^-]$$
$$[CH_3 - COO^-] = 4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

D'après la conservation de la matière

$$C = [CH_3 - COOH] + [CH_3 - COO^-] \Leftrightarrow [CH_3 - COOH] = C - [CH_3 - COO^-]$$
$$[CH_3 - COOH] = 10^{-2} - 4 \times 10^{-4} = 9,6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$
$$[CH_3 - COOH] = 9,6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

D'après le pourcentage d'ionisation

$$\alpha = \frac{[H_3O^+]}{C} \times 100 = \frac{4 \times 10^{-4}}{10^{-2}} \times 100 = 4\%$$
$$\alpha = 4\%$$

Conclusion : « Dans 100% d'acide éthanóïque 100% sont ionisés alors l'acide éthanóïque est un acide faible »

NB : « *Le coefficient d'ionisation augmente lors de la dilution* »

Forme des acides faibles : les acides faibles peuvent présentés deux (2) formes distincts :

- **Forme moléculaire :** sont des acides organiques en générale de formule $R-COOH$ tels que : acide méthanoïque $HCOOH$, d'acide éthanóïque etc...
- **Forme ionique :** en générale de formule $R - NH_3^+$ tels que : ion ammonium NH_4^+ ; d'éthylammonium $C_2H_5 - NH_3^+$ etc...

B) Bases faibles

Une base est dite faible, lorsque :

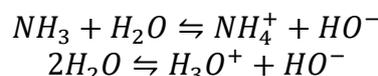
- Sa réaction avec l'eau est partielle ;
- Sa concentration réelle C est différente de sa concentration potentielle $[HO^-]$;
- Son pourcentage d'ionisation est différent de 100%.

Etude qualitative et quantitative d'une solution d'ammoniac

Dans l'étude qualitative, retenons que la solution aqueuse d'ammoniac vire au bleu au BBT, elle est donc basique.

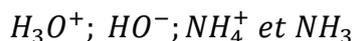
Quantitativement, considérons une solution aqueuse d'ammoniac de concentration $C=10^{-2}$ mol/l avec un $p^H=11,4$. Exploitions ces valeurs à 25°C pour démontrer la force de la base.

Equation de la réaction



Inventaire des espèces chimiques

BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE



Calcul des concentrations

D'après la définition du p^H

$$p^H = -\log[H_3O^+] \Leftrightarrow [H_3O^+] = 10^{-p^H} = 10^{-11,4} = 4 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$
$$[H_3O^+] = 4 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$

D'après le produit ionique de l'eau à 25°C

$$[HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{4 \times 10^{-12}} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$
$$[HO^-] = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

D'après la loi d'électroneutralité de la solution

$$\sum [Cations] = \sum [Anions]$$
$$[H_3O^+] + [NH_4^+] = [HO^-]$$
$$[NH_4^+] = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

D'après la conservation de la matière

$$C = [NH_3] + [NH_4^+] \Leftrightarrow [NH_3] = C - [NH_4^+]$$
$$[NH_3] = 10^{-2} - 2,5 \times 10^{-3} = 7,5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$
$$[NH_3] = 7,5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

D'après le pourcentage d'ionisation

$$\alpha = \frac{[HO^-]}{C} \times 100 = \frac{2,5 \times 10^{-3}}{10^{-2}} \times 100 = 25\%$$
$$\alpha = 25\%$$

Conclusion : « Dans 100% de la solution d'ammoniac, 25% sont ionisés alors l'ammoniac est une base faible »

NB : « *Le coefficient d'ionisation augmente lors de la dilution* »

Forme des bases faibles : les bases faibles peuvent présenter deux (2) formes distinctes :

- **Forme moléculaire :** sont des amines en générale de formule $R-NH_2$ tels que : ammoniac NH_3 , d'éthylamine $C_2H_5-NH_2$ etc...
- **Forme ionique :** en générale de formule $R - COO^-$ tels que : ion éthanoate CH_3COO^- ; ion méthanoate $HCOO^-$ etc...

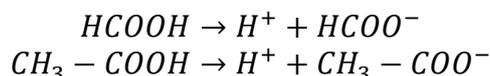
Couple acide/base

Acide de Bronsted

Un acide est une substance chimique (molécule ou ion) capable de céder un ou plusieurs protons selon l'équation suivante :

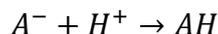


Exemples :

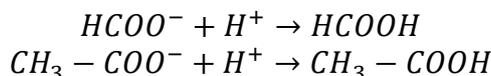


Base de Bronsted

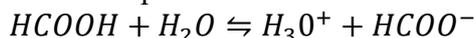
Une base est une substance chimique (molécule ou ion) capable de capter un ou plusieurs protons selon l'équation suivante :



Exemples :



Dans une solution d'acide méthanoïque, les ions méthanoate et les molécules d'acide méthanoïque sont en équilibre selon l'équation :

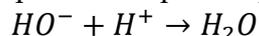


BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE

Conclusion : lorsqu'un acide et sa base conjuguée sont en équilibre dans l'eau, ils forment un couple/base.

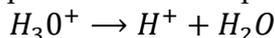
Couple de l'eau

L'ion HO^- est une base, car elle est capable de capter un proton selon l'équation :



Le couple mis en jeu est : H_2O/HO^-

L'ion H_3O^+ est un acide, car il est capable de céder un proton selon l'équation :



Le couple mis en jeu est : H_3O^+/H_2O

L'eau est la base du couple H_3O^+/H_2O et l'acide du couple H_2O/HO^- alors la molécule d'eau est une espèce *amphotère ou ampholyte*.

Constante d'acidité du couple acide/base

La constante d'acidité d'un couple acide/base a pour expression :

$$K_A = \frac{[H_3O^+] \times [B]}{[A]}$$

Exemple : constante d'acidité de l'acide méthanoïque

$$K_A = \frac{[H_3O^+] \times [HCOO^-]}{[HCOOH]}$$

Par analogie avec le p^H , on définit :

$$p^{KA} = -\log K_A$$

Relation entre p^H et p^{KA}

$$K_A = \frac{[H_3O^+] \times [B]}{[A]}$$

$$[H_3O^+] = \frac{K_A \times [A]}{[B]} \Rightarrow -\log[H_3O^+] = -\log \frac{K_A \times [A]}{[B]}$$

$$p^H = p^{KA} + \log \frac{[B]}{[A]}$$

Cette relation est connue sous le nom d'HENDERSON.

Classification des couples acide/base

Force d'un acide

Un acide est d'autant plus fort qu'il cède facilement un proton. Pour comparer la force d'un acide, on peut utiliser deux (2) méthodes :

- Comparaison avec les p^H de deux solutions de même concentration : l'acide le plus fort est celui qui donne le p^H le faible ;
- Comparaison avec la constante d'acidité : un acide est d'autant plus fort que sa constante d'acidité est plus élevée et son p^{KA} est petit.

Force d'une base

Une base est d'autant plus forte qu'elle capte facilement un proton. Pour comparer la force de deux bases, on peut utiliser deux (2) méthodes :

- Comparaison avec les p^H de deux solutions de même concentration ; la base la plus forte est celle qui a le p^H le plus élevé ;
- Comparaison avec les p^{KA} : la base la plus forte est celle qui a le K_A le plus faible et le p^{KA} le plus élevé.

Domaine de prédominance

La relation d'HENDERSON permet de définir trois (3) cas :

$$p^H = p^{KA} + \log \frac{[B]}{[A]}$$

BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE

1^{er} cas : $p^H = p^{KA}$ dans ce cas, aucune forme ne prédomine dans la solution $[B] = [A]$;

2^{ème} cas : $p^H > p^{KA}$ dans ce cas, $[B] < [A]$ l'acide est l'espèce prépondérante ;

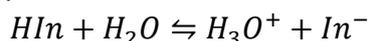
3^{ème} cas : $p^H < p^{KA}$ dans ce cas, $[B] > [A]$ la base est l'espèce prépondérante.

Application : Indicateurs colorés

Les indicateurs colorés sont constitués par des couples acides faibles/bases faibles dont les espèces conjuguées ont des teintes différentes.

Zone de virage : teinte sensible

Considérons l'équation suivante :



La teinte de l'indicateur coloré en solution aqueuse dépend de l'espèce qui prédomine donc du p^H de la solution.

$$p^H = p^{KA} + \log \frac{[In^-]}{[HIn]}$$

Admettons que l'indicateur prend sa teinte acide si :

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} \geq 10 \Rightarrow p^H \leq p^{KA} - 1$$

L'indicateur prend sa forme basique si ;

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} \geq 10 \Rightarrow p^H \geq p^{KA} + 1$$

La zone de virage est dans l'intervalle mentionné ci-dessous

$$p^{KA} - 1 \leq p^H \leq p^{KA} + 1$$

Quelques indicateurs colorés et leurs zones de virages

Indicateurs colorés	Teinte acide	Zone de virage	Teinte basique
Hélianthine	Rouge	3,1-4,4	Jaune
Rouge de méthyl	Rouge	4,2-6,2	Jaune
BBT	Jaune	6,0-7,6	Bleu
Phénolphtaléine	Incolore	8,2-10	Rose

DOSAGE ACIDO-BASIQUE

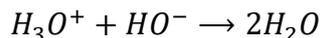
Doser ou titrer une solution, c'est de déterminer la concentration de l'acide ou de la base qu'elle contient.

Deux (2) types sont utilisés en chimie solution :

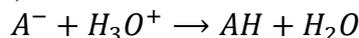
- **Dosage p^H -métrique :** détermination du volume à l'équivalence par la méthode des tangentes ;
- **Dosage colorimétrique :** utilisation d'un indicateur approprié.

NB : Un indicateur coloré convient pour un dosage acido-basique, si zone de virage contient le p^H à l'équivalence.

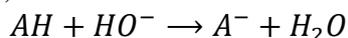
- Pour doser un acide fort, on utilise une base forte et inversement.



- Pour doser une base faible, on utilise un acide fort.



- Pour doser un acide faible, on utilise une base forte



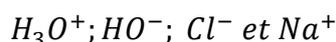
- a) **Dosage d'un acide fort par une base forte (HCl+NaOH)**

Equation bilan de la réaction



BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE

Inventaire des espèces chimiques



Trois (3) cas peuvent se présenter :

1^{er} cas : le $p^H < 7$ alors $n_A > n_B$ l'acidité domine sur la basicité

$$[H_3O^+] = \frac{n_A - n_B}{V_s}$$

2^{ème} cas : le $p^H > 7$ alors $n_A < n_B$ la basicité domine sur l'acidité.

$$[HO^-] = \frac{n_B - n_A}{V_s}$$

3^{ème} cas : le $p^H = 7$ alors $n_A = n_B$ l'équivalence acido-basique

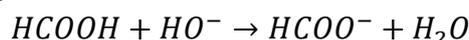
Nature neutre : car la solution obtenue est une solution de chlorure de sodium.

Pour les ions indifférents quel que soit la nature de la solution, leur concentration se calcul de la même manière :

$$[Cl^-] = \frac{n_A}{V_s} \text{ et } [Na^+] = \frac{n_B}{V_s}$$

b) Dosage d'un acide faible par une base forte (HCOOH et NaOH) ou d'une base faible (NH₃) par un acide fort (HCl)

Equation bilan de la réaction



Trois (2) cas peuvent se présenter :

1^{er} cas : le $p^H < 7$ alors $n_A > n_B$ l'acidité domine sur la basicité

$$\frac{n_B}{n_A - n_B} = 10^{p^H - p^{KA}}$$

2^{ème} cas : le $p^H > 7$ alors $n_A < n_B$ la basicité domine sur l'acidité.

$$\frac{n_B - n_A}{n_A} = 10^{p^H - p^{KA}}$$

SOLUTION TAMPON

Une solution tampon est une solution dont le p^H varie peu par ajout modéré d'un acide ou d'une base ou par une dilution modérée.

Préparation des solutions tampons

a) Mélange équimolaire d'un acide et de sa base conjuguée à l'équivalence.

Exemple : acide méthanoïque (HCOOH) + méthanoate de sodium (HCOONa)

$$n_A = n_B \Rightarrow V_A = V_B$$

Conservation de la matière

$$[AH] + [A^-] = \frac{n_A + n_B}{V_s}$$

b) Mélange d'un acide faible et d'une base forte à la demi-équivalence

Exemple : acide méthanoïque (HCOOH) + Soude (NaOH)

$$n_B = \frac{1}{2} n_A$$

Conservation de la matière

$$[AH] + [A^-] = \frac{n_A}{V_s}$$

c) Mélange d'une base faible et d'un acide fort à la demi-équivalence

Exemple : Ammoniac NH₃ + Acide chlorhydrique HCl

$$n_A = \frac{1}{2} n_B$$

Conservation de la matière

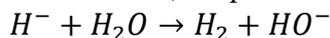
BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE

$$[AH] + [A^-] = \frac{n_B}{V_S}$$

PROBLEMES CORRIGES

PROBLEME 1

L'hydrure de lithium LiH est un solide cristallisé ionique composé d'ions lithium Li^+ et d'ions hydrure H^- . Sa réaction avec l'eau est très vive ; l'équation correspondante est la suivante :



- 1) Cette réaction est-elle une réaction d'oxydoréduction ou (et) une réaction acido-basique ? Préciser alors des couples redox ou (et) acide/base mis en jeu.
- 2) Que peut-on dire des rôles du dihydrogène dans cette réaction

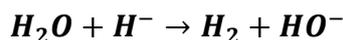
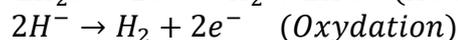
SOLUTION

- 1) Vérifions si cette réaction est acido-basique ou oxydo-réduction

L'oxydo-réduction est une réaction au cours de laquelle il y a transfert d'électrons.

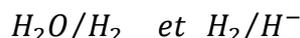
L'acido-basique est une réaction au cours de laquelle il y a transfert de protons.

Oxydo-réduction

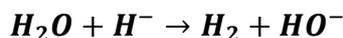
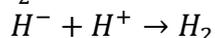
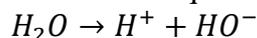


Alors la réaction est une réaction, oxydo-réduction.

Les couples redox sont :

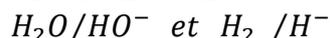


Acido-basique



Alors la réaction est acido-basique.

Les couples acides/bases ainsi mis en évidence sont :



- 2) Rôles du dihydrogène dans ces réactions

Le dihydrogène est un amphotère redox et un acide.

NB : un amphotère redox est un corps qui est oxydant d'un couple et réducteur de l'autre couple.

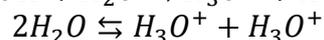
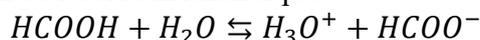
PROBLEME 2

On mesure le p^H de 100ml d'acide méthanoïque à 10^{-2} mol/l : on trouve $p^H=2,9$. On ajoute alors 900ml d'eau distillée à la solution précédente, on homogénéise et on mesure à nouveau le p^H : on trouve $p^H=3,4$.

- 1) Ecrire l'équation d'ionisation de l'acide méthanoïque. L'ionisation est-elle totale ou partielle ?
- 2) Calculer dans les deux cas, les concentrations des espèces présentes.
- 3) Quelle est, dans les deux cas, la quantité d'acide ionisé ? En déduire l'effet de la dilution sur l'équilibre d'ionisation de l'acide méthanoïque.

SOLUTION

- 1) Equation d'ionisation de l'acide méthanoïque



BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE

L'ionisation est partielle

2) Calcul des concentrations dans les deux cas

Avant la dilution : $p^H=2,9$

D'après la définition du p^H

$$p^H = -\log[H_3O^+] \Leftrightarrow [H_3O^+] = 10^{-p^H} = 10^{-2,9} = 1,25 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$
$$[H_3O^+] = \mathbf{1,25 \times 10^{-3} \text{ mol/L}}$$

D'après le produit ionique de l'eau à 25°C

$$[HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{1,25 \times 10^{-3}} = 8 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$
$$[HO^-] = \mathbf{8 \times 10^{-12} \text{ mol/L}}$$

D'après la loi d'électroneutralité de la solution

$$\sum [Cations] = \sum [Anions]$$
$$[H_3O^+] = [HO^-] + [HCOO^-]$$
$$[HCOO^-] = \mathbf{1,25 \times 10^{-3} \text{ mol/L}}$$

D'après la conservation de la matière

$$C = [HCOOH] + [HCOO^-] \Leftrightarrow [HCOOH] = C - [HCOO^-] = 10^{-2} - 1,25 \times 10^{-3}$$
$$[HCOOH] = \mathbf{8,75 \times 10^{-3} \text{ mol/L}}$$
$$[H_2O] = \frac{1000 \times 1}{18} = 55,55 \text{ mol/L}$$
$$[H_2O] = \mathbf{55,55 \text{ mol/L}}$$

Après la dilution $p^H=3,4$

Détermination de la concentration finale

La dilution ne modifie pas la quantité de matière présente

$$n_i = n_f \Rightarrow C_i V_i = C_f V_f \Rightarrow C_f = \frac{C_i V_i}{V_i + V_{H_2O}} = \frac{10^{-2} \times 100}{1000} = 10^{-3} \text{ mol/L}$$
$$C_f = \mathbf{10^{-3} \text{ mol/L}}$$

D'après la définition du p^H

$$p^H = -\log[H_3O^+] \Leftrightarrow [H_3O^+] = 10^{-p^H} = 10^{-3,4} = 4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$
$$[H_3O^+] = \mathbf{4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}}$$

D'après le produit ionique de l'eau à 25°C

$$[HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{4 \times 10^{-4}} = 2,5 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$$
$$[HO^-] = \mathbf{2,5 \times 10^{-11} \text{ mol/L}}$$

D'après la loi d'électroneutralité de la solution

$$\sum [Cations] = \sum [Anions]$$
$$[H_3O^+] = [HO^-] + [HCOO^-]$$
$$[HCOO^-] = \mathbf{4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}}$$

D'après la conservation de la matière

$$C = [HCOOH] + [HCOO^-] \Leftrightarrow [HCOOH] = C - [HCOO^-] = 10^{-3} - 4 \times 10^{-4}$$
$$[HCOOH] = \mathbf{6 \times 10^{-4} \text{ mol/L}}$$

3) Quantité d'acide ionisé

Avant la dilution

$$n_{HCOO^-} = [HCOO^-] \times V_i = 1,25 \times 10^{-3} \times 0,1 = 1,25 \times 10^{-4} \text{ mol}$$
$$n_{HCOO^-} = \mathbf{1,25 \times 10^{-4} \text{ mol}}$$

Après la dilution

BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE

$$n'_{HCOO^-} = [HCOO^-] \times V_f = 4 \times 10^{-4} \times 1 = 4 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n'_{HCOO^-} = 4 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Effet de la dilution sur l'équilibre d'ionisation de l'acide méthanoïque

$$n'_{HCOO^-} > n_{HCOO^-}$$

La dilution favorise l'ionisation de l'acide méthanoïque.

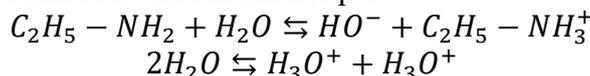
PROBLEME 3

On mesure le p^H de 50ml d'une solution d'éthylamine à 10^{-2} mol/l : on trouve $p^H=11,3$. On ajoute alors 450ml d'eau distillée à la solution précédente, on homogénéise et on mesure à nouveau le p^H : on trouve $p^H=10,8$.

- 1) Ecrire l'équation d'ionisation de l'éthylamine.
- 2) Calculer dans les deux cas, les concentrations des espèces présentes.
- 3) Quelle est, dans les deux cas, les concentrations des espèces présentes. En déduire l'effet de la dilution sur l'équilibre d'ionisation de l'éthylamine.

SOLUTION

- 1) Equation d'ionisation de l'acide méthanoïque



- 2) Calcul des concentrations dans les deux cas

$$\text{Avant la dilution : } p^H=2,9$$

D'après la définition du p^H

$$p^H = -\log[H_3O^+] \Leftrightarrow [H_3O^+] = 10^{-p^H} = 10^{-11,3} = 5 \times 10^{-12} \text{ mol/L} \\ [H_3O^+] = 5 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$

D'après le produit ionique de l'eau à 25°C

$$[HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{5 \times 10^{-12}} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \\ [HO^-] = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

D'après la loi d'électroneutralité de la solution

$$\sum [Cations] = \sum [Anions] \\ [H_3O^+] + [C_2H_5 - NH_3^+] = [HO^-] \\ [C_2H_5 - NH_3^+] = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

D'après la conservation de la matière

$$C = [C_2H_5 - NH_2] + [C_2H_5 - NH_3^+] \Leftrightarrow [C_2H_5 - NH_2] = C - [C_2H_5 - NH_3^+] \\ [C_2H_5 - NH_2] = 10^{-2} - 2 \times 10^{-3} \\ [C_2H_5 - NH_2] = 8 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \\ [H_2O] = \frac{1000 \times 1}{18} = 55,55 \text{ mol/L} \\ [H_2O] = 55,55 \text{ mol/L}$$

Après la dilution $p^H=10,8$

Détermination de la concentration finale

La dilution ne modifie pas la quantité de matière présente

$$n_i = n_f \Rightarrow C_i V_i = C_f V_f \Rightarrow C_f = \frac{C_i V_i}{V_i + V_{H_2O}} = \frac{10^{-2} \times 50}{500} = 10^{-3} \text{ mol/L} \\ C_f = 10^{-3} \text{ mol/L}$$

D'après la définition du p^H

BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE

$$p^H = -\log[H_3O^+] \Leftrightarrow [H_3O^+] = 10^{-p^H} = 10^{-10,8} = 1,6 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$$
$$[H_3O^+] = 1,6 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$$

D'après le produit ionique de l'eau à 25°C

$$[HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{1,6 \times 10^{-11}} = 6,3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$
$$[HO^-] = 6,3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

D'après la loi d'électroneutralité de la solution

$$[H_3O^+] + [C_2H_5 - NH_3^+] = [HO^-]$$
$$[C_2H_5 - NH_3^+] = 6,3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

D'après la conservation de la matière

$$C = [C_2H_5 - NH_2] + [C_2H_5 - NH_3^+] \Leftrightarrow [C_2H_5 - NH_2] = C - [C_2H_5 - NH_3^+]$$
$$[C_2H_5 - NH_2] = 10^{-3} - 6,3 \times 10^{-4}$$
$$[C_2H_5 - NH_2] = 3,7 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

3) Quantité d'amine ionisée

Avant la dilution

$$n_{C_2H_5 - NH_3^+} = [C_2H_5 - NH_3^+] \times V_i = 2 \times 10^{-3} \times 0,05 = 10^{-4} \text{ mol}$$
$$n_{C_2H_5 - NH_3^+} = 10^{-4} \text{ mol}$$

Après la dilution

$$n'_{C_2H_5 - NH_3^+} = [C_2H_5 - NH_3^+] \times V_f = 6,3 \times 10^{-4} \times 0,5 = 3,15 \times 10^{-4} \text{ mol}$$
$$n'_{C_2H_5 - NH_3^+} = 3,15 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Effet de la dilution sur l'équilibre d'ionisation de l'acide méthanoïque

$$n'_{C_2H_5 - NH_3^+} > n_{C_2H_5 - NH_3^+}$$

La dilution favorise l'ionisation de l'éthylamine.

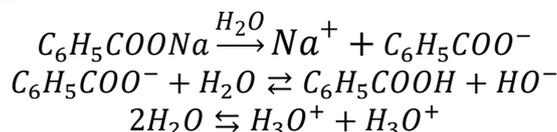
PROBLEME 4

On dissout 0,144g de benzoate de sodium C_6H_5COONa dans 100ml d'eau pure. La solution obtenue a un p^H égal à 8,1.

- 1) Calculer la concentration de chacune des espèces présentes en solution et le pourcentage des ions benzoate qui ont capté un proton.
- 2) On ajoute 0,5ml d'acide chlorhydrique à 1mol/l. Le p^H de la solution est alors égal à 4,2. En négligeant la variation de volume provoquée par l'ajout d'acide chlorhydrique, répondre aux mêmes questions qu'au 1). Conclure sur l'évolution de l'équilibre acido-basique lors de l'ajout sans dilution d'un acide fort.

SOLUTION

Equation de la dissolution



1) Calcul des concentrations des espèces présentes

Inventaire des espèces chimiques :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Espèces ioniques: } H_3O^+; HO^-; C_6H_5COO^- \text{ et } Na^+ \\ \text{Espèces moléculaires: } C_6H_5COOH \text{ et } H_2O \end{array} \right.$$

D'après la définition du p^H

$$p^H = -\log[H_3O^+] \Leftrightarrow [H_3O^+] = 10^{-p^H} = 10^{-8,1} = 7,9 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$
$$[H_3O^+] = 7,9 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

D'après le produit ionique de l'eau à 25°C

BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE

$$[HO^-] = \frac{Ke}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{7,9 \times 10^{-9}} = 1,26 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$[HO^-] = 1,26 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$[Na^+] = C = \frac{m}{M \times V_s} = \frac{0,144}{144 \times 0,1} = 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[Na^+] = 10^{-2} \text{ mol/L}$$

D'après la loi d'électroneutralité de la solution

$$\begin{aligned} \sum [Cations] &= \sum [Anions] \\ [H_3O^+] + [Na^+] &= [HO^-] + [C_6H_5COO^-] \\ [C_6H_5COO^-] &= 10^{-2} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

D'après la conservation de la matière

$$C = [C_6H_5COOH] + [C_6H_5COO^-] \Rightarrow [C_6H_5COOH] = C - [C_6H_5COO^-] = 0 \text{ (Inconceivable)}$$

L'électroneutralité de la solution s'impose :

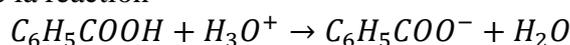
$$\begin{aligned} [C_6H_5COO^-] &= [H_3O^+] + [Na^+] - [HO^-] \\ [C_6H_5COOH] &= C - [H_3O^+] - [Na^+] + [HO^-] = -7,9 \times 10^{-9} + 1,26 \times 10^{-6} \approx 1,26 \times 10^{-6} \\ [C_6H_5COOH] &\approx 1,26 \times 10^{-6} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

Pourcentage des ions benzoate qui ont capté un proton

$$\alpha = \frac{[C_6H_5COOH]}{C} \times 100 = \frac{1,26 \times 10^{-6}}{10^{-2}} \times 100 = 0,0126\%$$

$$\alpha = 0,0126\%$$

2) Equation bilan de la réaction



Inventaire des espèces chimiques :

$$\begin{cases} \text{Espèces ioniques: } H_3O^+; HO^-; C_6H_5COO^-; Cl^- \text{ et } Na^+ \\ \text{Espèces moléculaires: } C_6H_5COOH \text{ et } H_2O \end{cases}$$

D'après la définition du p^H

$$\begin{aligned} p^H = -\log[H_3O^+] &\Leftrightarrow [H_3O^+] = 10^{-p^H} = 10^{-4,2} = 6,3 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \\ [H_3O^+] &= 6,3 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

D'après le produit ionique de l'eau à 25°C

$$[HO^-] = \frac{Ke}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{6,3 \times 10^{-5}} = 1,58 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

$$[HO^-] = 1,58 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

$$[Na^+] = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} = \frac{10^{-2} \times 100}{100 + 0,5} \approx 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[Na^+] \approx 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[Cl^-] = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} = \frac{1 \times 0,5}{100 + 0,5} \approx 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[Cl^-] \approx 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

D'après la loi d'électroneutralité de la solution

$$\begin{aligned} \sum [Cations] &= \sum [Anions] \\ [H_3O^+] + [Na^+] &= [HO^-] + [C_6H_5COO^-] + [Cl^-] \\ [Na^+] &= [C_6H_5COO^-] + [Cl^-] \end{aligned}$$

$$[C_6H_5COO^-] = [Na^+] - [Cl^-] = 10^{-2} - 5 \times 10^{-3} = 10^{-2}(1 - 0,5) = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[C_6H_5COO^-] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Conservation de la matière

BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE

$$\frac{C_B V_B}{V_A + V_B} = [C_6H_5COOH] + [C_6H_5COO^-] \Rightarrow [C_6H_5COOH] = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} - [C_6H_5COO^-]$$

$$[C_6H_5COOH] = 10^{-2} - 5 \times 10^{-3} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[C_6H_5COOH] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Pourcentage des ions benzoates qui ont capté un proton

$$\alpha' = \frac{[C_6H_5COOH]}{C} \times 100 = \frac{5 \times 10^{-3}}{10^{-2}} \times 100 = 50\%$$

$$\alpha' = 50\%$$

Conclusion : la réaction entre le benzoate de sodium et l'acide chlorhydrique est une réaction totale et quantitative.

PROBLEME 5

Le volume molaire de l'ammoniac sera pris égal à 24,5l/mol, à 25°C et sous une pression de 101,3kPa. Le ballon utilisé pour l'expérience du jet d'eau a un volume de 1L ; il a été rempli sous une pression de 101,3kPa et à 25°C, avec l'ammoniac NH₃ sec. A la fin de l'expérience, on obtient 0,8L de solution, tout le gaz étant supposé dissous.

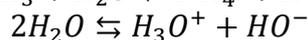
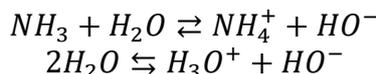
- 1) Calculer la quantité d'ammoniac dissous dans la solution et la concentration totale en espèces azotées.
- 2) Le p^H de la solution égal à 10,95. En déduire les concentrations de toutes les espèces présentes dans la solution.
- 3) On ajoute, sans dilution sensible 1,6.10⁻² mol d'acide chlorhydrique : le p^H est alors égal à 9,4. Déterminer à nouveau les concentrations de toutes les espèces en solution.
- 4) Pour les deux solutions, déterminer la valeur numérique de l'expression :

$$R = \frac{[NH_3] \times [H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$

Conclure.

SOLUTION

Equation de la réaction



- 1) Quantité d'ammoniac dissous

D'après la loi des gaz parfaits

$$PV = nRT \Leftrightarrow n_{NH_3} = \frac{PV}{RT} = \frac{101,3 \times 10^3 \times 10^{-3}}{8,31 \times (25 + 273,15)} = 4 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_{NH_3} = 4 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

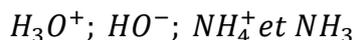
Concentration totale des espèces azotées

$$C = \frac{n_{NH_3}}{V_S} = \frac{4 \times 10^{-2}}{0,8} = 5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$C = 5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

- 2) Calcul des concentrations des espèces présentes

Inventaire des espèces chimiques :



D'après la définition du p^H

$$p^H = -\log[H_3O^+] \Leftrightarrow [H_3O^+] = 10^{-p^H} = 10^{-10,95} = 1,12 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$$

$$[H_3O^+] = 1,12 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$$

D'après le produit ionique de l'eau à 25°C

$$[HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{1,12 \times 10^{-11}} = 8,93 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE

$$[HO^-] = 8,93 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

D'après la loi d'électroneutralité de la solution

$$\sum [Cations] = \sum [Anions]$$

$$[H_3O^+] + [NH_4^+] = [HO^-]$$

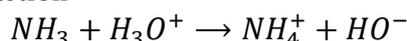
$$[NH_4^+] = 8,93 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

D'après la conservation de la matière

$$C = [NH_3] + [NH_4^+] \Rightarrow [NH_3] = C - [NH_4^+] = 5 \times 10^{-2} - 8,93 \times 10^{-4} = 4,91 \times 10^{-2}$$

$$[NH_3] = 4,91 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

3) Equation bilan de la réaction



Concentration des espèces chimiques présentes dans la solution

Inventaire des espèces chimiques



D'après la définition du p^H

$$p^H = -\log[H_3O^+] \Leftrightarrow [H_3O^+] = 10^{-p^H} = 10^{-9,4} = 4 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

$$[H_3O^+] = 4 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

D'après le produit ionique de l'eau à 25°C

$$[HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{4 \times 10^{-10}} = 2,5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[HO^-] = 2,5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[Cl^-] = \frac{n_{HCl}}{V_s} = \frac{1,6 \times 10^{-2}}{0,8} = 2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[Cl^-] = 2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

D'après la loi d'électroneutralité de la solution

$$\sum [Cations] = \sum [Anions]$$

$$[H_3O^+] + [NH_4^+] = [HO^-] + [Cl^-]$$

$$[NH_4^+] \approx 2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

D'après la conservation de la matière

$$C = [NH_3] + [NH_4^+] \Rightarrow [NH_3] = C - [NH_4^+] = 5 \times 10^{-2} - 2 \times 10^{-2} = 3 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[NH_3] = 3 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

4) Déterminons les valeurs de R

$$R = \frac{[NH_3] \times [H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$

$$\begin{cases} R_1 = \frac{4,91 \times 10^{-2} \times 1,12 \times 10^{-11}}{8,93 \times 10^{-4}} = 6,16 \times 10^{-10} \\ R_2 = \frac{3 \times 10^{-2} \times 4 \times 10^{-10}}{2 \times 10^{-2}} = 6,00 \times 10^{-10} \end{cases}$$

$$R_1 \approx R_2$$

Conclusion : L'ajout de la solution d'acide chlorhydrique ne modifie pas la constante d'acidité caractéristique des acides faibles.

PROBLEME 6

- 1) Quelle masse d'acide benzoïque C_6H_5COOH doit-on dissoudre dans l'eau distillée pour obtenir 200cm^3 d'une solution de concentration égale à $0,1\text{mol/l}$?

BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE

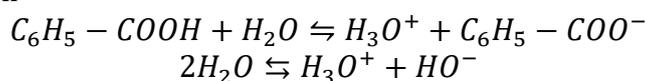
- 2) Le p^H de cette solution est 2,6. Calculer les concentrations des différentes espèces présentes dans la solution. L'acide benzoïque est-il un acide fort ? Justifier. Pouvait-on prévoir la réponse à partir de la seule donnée du p^H ?
- 3) On prélève 10cm^3 de cette solution et on lui ajoute 5cm^3 d'une solution d'hydroxyde de sodium à 10^{-1} mol/l . Le p^H est alors égal à 4,2. Calculer les concentrations des différentes espèces présentes dans la solution.
- 4) Dans les deux cas, déterminer la valeur numérique de l'expression :

$$R = \frac{[C_6H_5COO^-] \times [H_3O^+]}{[C_6H_5COOH]}$$

Conclure.

SOLUTION

Equation de la réaction



- 1) Masse d'acide benzoïque

$$\frac{m}{M} = C_A V_A \Rightarrow m_{C_6H_5-COOH} = C_A V_A M_{C_6H_5-COOH} = 0,1 \times 0,2 \times 122 = 2,44\text{g}$$

$$m_{C_6H_5-COOH} = 2,44\text{g}$$

- 2) Concentration des espèces

Inventaire des espèces chimiques



D'après la définition du p^H

$$p^H = -\log[H_3O^+] \Leftrightarrow [H_3O^+] = 10^{-p^H} = 10^{-2,6} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[H_3O^+] = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

D'après le produit ionique de l'eau à 25°C

$$[HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{2,5 \times 10^{-3}} = 4 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$

$$[HO^-] = 4 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$

D'après la loi d'électroneutralité de la solution

$$\sum [Cations] = \sum [Anions]$$

$$[H_3O^+] = [HO^-] + [C_6H_5COO^-]$$

$$[C_6H_5COO^-] = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

D'après la conservation de la matière

$$C = [C_6H_5COOH] + [C_6H_5COO^-] \Rightarrow [C_6H_5COOH] = C - [C_6H_5COO^-] = 0,1 - 2,5 \times 10^{-3}$$

$$[C_6H_5COOH] = 9,75 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

L'acide benzoïque est un acide faible.

Justification

Pourcentage d'ionisation de l'acide

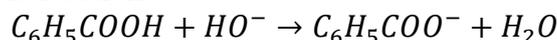
$$\alpha = \frac{[H_3O^+]}{C} \times 100 = \frac{2,5 \times 10^{-3}}{0,1} \times 100 = 2,5\%$$

$$\alpha = 2,5\%$$

Dans 100% de l'acide benzoïque, 2,5% seulement sont ionisés, alors l'acide benzoïque est un acide faible.

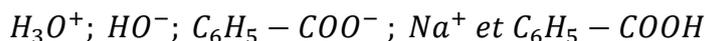
Non, avec le p^H seulement, il est difficile de justifier la force de l'acide.

- 3) Equation bilan de la réaction



Inventaire des espèces chimiques

BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE



Calcul des concentrations des espèces chimiques présentes dans la solution

D'après la définition du p^H

$$p^H = -\log[H_3O^+] \Leftrightarrow [H_3O^+] = 10^{-p^H} = 10^{-4,2} = 6,3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[H_3O^+] = 6,3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

D'après le produit ionique de l'eau à 25°C

$$[HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{6,3 \times 10^{-5}} = 1,58 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

$$[HO^-] = 4 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$

$$[Na^+] = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} = \frac{0,1 \times 5}{10 + 5} = 3,33 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[Na^+] = 3,33 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

D'après la loi d'électroneutralité de la solution

$$\sum [Cations] = \sum [Anions]$$

$$[H_3O^+] + [Na^+] = [HO^-] + [C_6H_5COO^-]$$

$$[C_6H_5COO^-] = 3,33 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

D'après la conservation de la matière

$$C = [C_6H_5COOH] + [C_6H_5COO^-] \Rightarrow [C_6H_5COOH] = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} - [C_6H_5COO^-] = \frac{0,1 \times 10}{15} - 3,33 \times 10^{-2}$$

$$[C_6H_5COOH] = 3,33 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

4) Valeurs numériques de l'expression ci-dessous :

$$P = \frac{[C_6H_5COO^-] \times [H_3O^+]}{[C_6H_5COOH]}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} P_1 = \frac{2,5 \times 10^{-3} \times 2,5 \times 10^{-3}}{9,75 \times 10^{-2}} = 0,625 \times 10^{-3} \\ P_2 = \frac{3,33 \times 10^{-2} \times 6,3 \times 10^{-5}}{3,33 \times 10^{-2}} = 6,3 \times 10^{-5} \end{array} \right.$$

$$P_1 \approx P_2$$

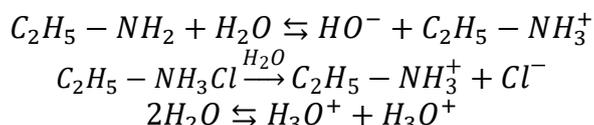
Conclusion : l'ajout d'hydroxyde de sodium ne modifie pas la constante d'acidité caractéristique des acides faibles.

PROBLEME 7

- 1) Une solution aqueuse d'éthylamine $C_2H_5 - NH_2$ de concentration molaire volumique $C=0,1 \text{ mol/L}$ a un p^H de 11,8. Déterminer la proportion des molécules d'éthylamine ayant réagi avec l'eau et la quantité d'éthylamine présente dans 30cm^3 de cette solution.
- 2) A 30cm^3 de cette solution, on ajoute 10cm^3 d'une solution de chlorure d'éthylamine (le composé solide a pour formule $C_2H_5NH_3Cl$) de concentration $0,2 \text{ mol/L}$. Le p^H vaut alors 11,0. Déterminer la concentration molaire volumique de ce mélange en éthylamine présente dans cette solution. Comparer ce dernier résultat à celui de la question précédente. Quelle réaction s'est produite ?

SOLUTION

Equation de la réaction



- 1) Proportion des molécules d'éthylamines ayant réagi avec l'eau

BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE

$$\alpha = \frac{[HO^-]}{C} \times 100$$

Calcul des concentrations

D'après la définition du p^H

$$p^H = -\log[H_3O^+] \Leftrightarrow [H_3O^+] = 10^{-p^H} = 10^{-11,8} = 1,58 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$

$$[H_3O^+] = \mathbf{1,58 \times 10^{-12} \text{ mol/L}}$$

D'après le produit ionique de l'eau à 25°C

$$[HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{1,58 \times 10^{-12}} = 6,33 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[HO^-] = \mathbf{6,33 \times 10^{-3} \text{ mol/L}}$$

D'après la loi d'électroneutralité de la solution

$$\sum [Cations] = \sum [Anions]$$

$$[H_3O^+] + [C_2H_5 - NH_3^+] = [HO^-]$$

$$[C_2H_5 - NH_3^+] = \mathbf{6,33 \times 10^{-3} \text{ mol/L}}$$

D'après la conservation de la matière

$$C = [C_2H_5 - NH_2] + [C_2H_5 - NH_3^+] \Rightarrow [C_2H_5 - NH_2] = C - [C_2H_5 - NH_3^+]$$

$$[C_2H_5 - NH_2] = 0,1 - 6,33 \times 10^{-3}$$

$$[C_2H_5 - NH_2] = \mathbf{9,38 \times 10^{-2} \text{ mol/L}}$$

$$\alpha = \frac{6,33 \times 10^{-3}}{0,1} \times 100 = 6,33\%$$

$$\alpha = \mathbf{6,33\%}$$

Quantité d'éthylamine présente dans 30cm³

$$n_{C_2H_5 - NH_2} = [C_2H_5 - NH_2] \times V_B = 9,38 \times 10^{-2} \times 0,03 = 2,81 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{C_2H_5 - NH_2} = \mathbf{2,81 \times 10^{-3} \text{ mol}}$$

2) Concentration molaire volumique en éthylamine

D'après la définition du p^H

$$p^H = -\log[H_3O^+] \Leftrightarrow [H_3O^+] = 10^{-p^H} = 10^{-11} = 10^{-11} \text{ mol/L}$$

$$[H_3O^+] = \mathbf{10^{-11} \text{ mol/L}}$$

D'après le produit ionique de l'eau à 25°C

$$[HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-11}} = 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[HO^-] = \mathbf{10^{-3} \text{ mol/L}}$$

$$[Cl^-] = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} = \frac{0,2 \times 10}{40} = 5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[Cl^-] = \mathbf{5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}}$$

D'après la loi d'électroneutralité de la solution

$$\sum [Cations] = \sum [Anions]$$

$$[H_3O^+] + [C_2H_5 - NH_3^+] = [HO^-] + [Cl^-]$$

$$[C_2H_5 - NH_3^+] = \mathbf{5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}}$$

D'après la conservation de la matière

$$C = [C_2H_5 - NH_2] + [C_2H_5 - NH_3^+] \Rightarrow [C_2H_5 - NH_2] = \frac{C_A V_A + C_B V_B}{V_A + V_B} - [C_2H_5 - NH_3^+]$$

$$[C_2H_5 - NH_2] = 0,125 - 5 \times 10^{-2} = 7,5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[C_2H_5 - NH_2] = \mathbf{7,5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}}$$

Quantité d'éthylamine présente dans cette solution

BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE

$$n'_{C_2H_5-NH_2} = [C_2H_5 - NH_2] \times V_f = 7,5 \times 10^{-2} \times 0,04 = 3 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n'_{C_2H_5-NH_2} = 3 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Comparaison

$$n'_{C_2H_5-NH_2} > n_{C_2H_5-NH_2}$$

Réaction produite : dilution.

PROBLEME 8

Deux solutions acides ont la même concentration C égale à 10^{-2} mol/L :

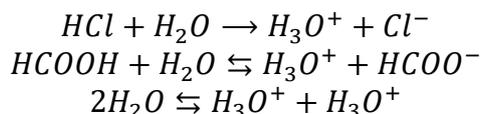
- S₁ est une solution de chlorure d'hydrogène de p^H égal à 2,0 ;
 - S₂ est une solution d'acide méthanoïque de p^H égal à 2,9.
- 1) En déterminant les concentrations des ions H₃O⁺ de S₁ et de S₂, montrer que l'une est une solution d'acide fort et l'autre une solution d'acide faible. On écrira les équations bilans des réactions de ces acides avec l'eau.
 - 2) Vérifier, par le calcul, que la constante p^{Ka} du couple correspondant à l'acide méthanoïque est égal à 3,7.
 - 3) Soient V₁ et V₂ les volumes d'eau à ajouter à un même volume V=10⁻²L, respectivement de S₁ et S₂, pour obtenir deux solutions S'₁ et S'₂ de même p^H=3,4. On rappellera V'₁ et V'₂ les volumes des solutions S'₁ et S'₂ obtenues.

Déterminer V₁, V₂, V'₁ et V'₂.

Justifier qualitativement que V'₂ < V'₁

SOLUTION

Equation des réactions



- 1) Détermination des concentrations des ions hydroniums dans les deux solutions s

$$\begin{cases} p_1^H = -\log[H_3O^+]_1 \\ p_2^H = -\log[H_3O^+]_2 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} [H_3O^+]_1 = 10^{-p_1^H} \\ [H_3O^+]_2 = 10^{-p_2^H} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} [H_3O^+]_1 = 10^{-2} \\ [H_3O^+]_2 = 10^{-2,9} \end{cases}$$

$$\begin{cases} [H_3O^+]_1 = 10^{-2} \text{ mol/L} \\ [H_3O^+]_2 = 1,25 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \end{cases}$$

Force de l'acide

$$[H_3O^+]_1 = C = 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Alors l'acide chlorhydrique est un acide fort.

$$[H_3O^+]_2 \neq C$$

L'acide méthanoïque est un acide faible.

- 2) Vérification par le calcul que la constante d'acidité du p^{Ka} du couple correspondant à l'acide méthanoïque est égale à 3,7.

Relation d'Henderson :

$$p^{Ka} = p^H - \log \frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]}$$

Cherchons la concentration des ions [HCOOH]

Conservation de la matière

$$C = [HCOOH] + [HCOO^-] \Rightarrow [HCOOH] = C - [HCOO^-] = 10^{-2} - 1,25 \times 10^{-3} = 8,75 \times 10^{-3}$$

$$[HCOOH] = 8,75 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$p^{Ka}_{HCOOH/HCOO^-} = 2,9 - \log \frac{1,25 \times 10^{-3}}{8,75 \times 10^{-3}} = 3,7$$

$$p^{Ka}_{HCOOH/HCOO^-} = 3,7$$

BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE

3) Détermination des volumes V_1, V_2, V'_1 et V'_2

La dilution permet la conservation de la matière :

$$n_i = n_f \Rightarrow C_i V_i = C_f V_f \Rightarrow C \cdot V = C'_1 V'_1 \Leftrightarrow V'_1 = \frac{C \cdot V}{C'_1} = \frac{10^{-2} \times 10^{-2}}{10^{-3,4}} = \frac{10^{-4}}{4 \times 10^{-4}}$$

$$V'_1 = 0,25L$$

$$V'_1 = V + V_1 \Rightarrow V_1 = V'_1 - V = 0,25 - 0,01 = 0,24L$$

$$V_1 = 0,24L$$

$$n_i = n_f \Rightarrow C_i V_i = C_f V_f \Rightarrow C \cdot V = C'_2 \cdot V'_2 \Leftrightarrow V'_2 = \frac{C \cdot V}{C'_2}$$

Cherchons C'_2

$$C'_2 = [HCOOH] + [HCOO^-]$$

$$[H_3O^+] \approx [HCOO^-] = 10^{-3,4} = 4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]} = 10^{3,4-3,7} = 10^{-0,3} = \frac{1}{2} \Leftrightarrow [HCOOH] = 2[HCOO^-] = 2 \times 4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[HCOOH] = 8 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$C'_2 = 8 \times 10^{-4} + 4 \times 10^{-4} = 12 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$C'_2 = 12 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$V'_2 = \frac{10^{-4}}{12 \times 10^{-4}} = 0,08L$$

$$V'_2 = 0,08L$$

$$V'_2 = V + V_2 \Leftrightarrow V_2 = V'_2 - V = 0,08 - 0,01 = 0,07L$$

$$V_2 = 0,07L$$

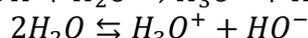
Justification qualitative que $V'_2 < V'_1$ car $V_1 > V_2$

PROBLEME 9

Quel volume de solution de méthanoate de sodium à 0,2mol/l faut-il verser dans 100cm³ d'acide méthanoïque à 0,1mol/l pour obtenir un mélange de p^H=3,6 ?

SOLUTION

Equation de la réaction



Volume de la solution de méthanoate de sodium

$$\frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]} = 10^{3,6-3,8} = 10^{-0,2} = 0,63 \Rightarrow \frac{n_B}{n_A} = 0,63 \Leftrightarrow C_B V_B = 0,63 C_A V_A$$

$$V_B = \frac{0,63 C_A V_A}{C_B} = \frac{0,63 \times 0,1 \times 100}{0,2} = 31,5 \text{ cm}^3$$

$$V_B = 31,5 \text{ cm}^3$$

PROBLEME 10

Une solution aqueuse à 0,5mol/l d'un acide carboxylique AH a un p^H qui vaut 2,0 à 25°C.

1) Déterminer les concentrations des espèces chimiques contenues dans cette solution. En déduire la constante d'acidité du couple/base utilisé ; l'identifier à partir du tableau :

Couple	Acide chloroéthanoïque/ion chloroéthanoate	Acide méthanoïque/ion méthanoate	Acide éthanoïque/ion éthanoate
p^{KA}	2,9	3,7	4,7

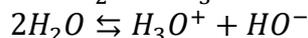
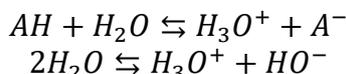
Ecrire les formules de l'acide et de sa base conjuguée.

BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE

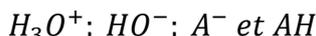
- 2) Quel volume V (en ml) d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (soude) à 0,4mol/l faut-il ajouter à 10ml de la solution d'acide pour amener son $p^H=4,0$.

SOLUTION

Equation de la réaction :



Inventaire de espèces chimiques présentes dans la solution



- 1) Calcul des concentrations des espèces chimiques présentes

D'après la définition du p^H

$$p^H = -\log[H_3O^+] \Leftrightarrow [H_3O^+] = 10^{-p^H} = 10^{-2} = 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[H_3O^+] = 10^{-2} \text{ mol/L}$$

D'après le produit ionique de l'eau à 25°C

$$[HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} \text{ mol/L}$$

$$[HO^-] = 10^{-12} \text{ mol/L}$$

D'après la loi d'électroneutralité de la solution

$$\sum [Cations] = \sum [Anions]$$

$$[H_3O^+] = [HO^-] + [A^-]$$

$$[A^-] = 10^{-2} \text{ mol/L}$$

D'après la conservation de la matière

$$C = [AH] + [A^-] \Rightarrow [AH] = C - [A^-] = 0,5 - 10^{-2} = 4,9 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$$

$$[AH] = 4,9 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$$

Constante d'acidité du couple acide base

$$K_A = \frac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[AH]} = \frac{10^{-2} \times 10^{-2}}{4,9 \times 10^{-1}} = 2 \times 10^{-4}$$

$$K_A = 2 \times 10^{-4}$$

Identification de l'acide

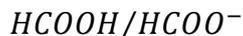
Calcul de p^{KA}

$$p^{Ka} = -\log Ka = -\log 2 \times 10^{-4} = 4 - \log 2 = 3,7$$

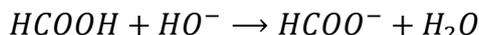
$$p^{Ka} = 3,7$$

Alors c'est l'acide méthanoïque

Le couple acide/base est :



- 2) Equation bilan de la réaction



Calcul de volume V (ml)

$$\frac{n_B}{n_A - n_B} = 10^{p^H - p^{Ka}} = 10^{4-3,7} = 2$$

$$3n_B = 2n_A \Rightarrow 3C_B V_B = 2C_A V_A \Leftrightarrow V(\text{mL}) = \frac{2C_A V_A}{3C_B} = \frac{2 \times 0,5 \times 10}{3 \times 0,4} = 8,33 \text{ mL}$$

$$V(\text{mL}) = 8,33 \text{ mL}$$

PROBLEME 11

Une solution aqueuse alcoolique contient 34,5g d'éthanol par litre. Son oxydation ménagée à l'air, dans des conditions convenables, donne du vinaigre, dont le constituant essentiel est

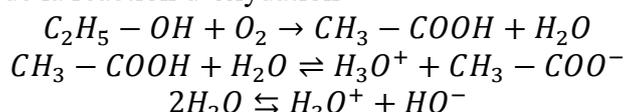
BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE

l'acide éthanóïque. On négligera l'évaporation lors de l'oxydation, si bien que le volume de la solution pourra être considéré comme constant.

- 1) Ecrire l'équation bilan de la réaction d'oxydation.
- 2) Le p^H du vinaigre obtenu est 2,6. La constante p^{KA} du couple acide éthanóïque/ion éthanóate vaut 4,8. Calculer les concentrations des ions éthanóate et en acide éthanóïque.
- 3) L'oxydation est-elle totale,
- 4) A la solution alcoolique initiale, c'est-à dire non oxydée, on ajoute une solution de dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ en milieu sulfurique. Qu'observe-t-on ? Quels produits peut-on obtenir ? Ecrire les équations bilans correspondantes.

SOLUTION

- 1) Equation bilan de la réaction d'oxydation



- 2) Concentration en ions éthanóate et en acide éthanóïque

D'après la définition du p^H

$$\begin{aligned}p^H = -\log[H_3O^+] &\Leftrightarrow [H_3O^+] = 10^{-p^H} = 10^{-2,6} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \\[H_3O^+] &= 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}\end{aligned}$$

D'après le produit ionique de l'eau à 25°C

$$\begin{aligned}[HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} &= \frac{10^{-14}}{2,5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}} = 4 \times 10^{-12} \text{ mol/L} \\[HO^-] &= 4 \times 10^{-12} \text{ mol/L}\end{aligned}$$

D'après la loi d'électroneutralité de la solution

$$\begin{aligned}\sum [Cations] &= \sum [Anions] \\[H_3O^+] &= [HO^-] + [CH_3 - COO^-] \\[CH_3 - COO^-] &= 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}\end{aligned}$$

D'après la relation d'Henderson

$$\begin{aligned}\frac{[CH_3 - COO^-]}{[CH_3 - COOH]} &= 10^{p^H - p^{Ka}} = 10^{2,6 - 4,8} = 10^{-2,2} = 6,3 \times 10^{-3} \\[CH_3 - COOH] &= \frac{[CH_3 - COO^-]}{6,3 \times 10^{-3}} = \frac{2,5 \times 10^{-3}}{6,3 \times 10^{-3}} = 0,39 \approx 0,4 \text{ mol/L} \\[CH_3 - COOH] &\approx 0,4 \text{ mol/L}\end{aligned}$$

- 3) Vérifions si l'oxydation est totale

$$\begin{aligned}n_0 = \frac{m}{M}(C_2H_5 - OH) &= \frac{34,5}{46} = 0,75 \text{ mol} \\n_0 &= 0,75 \text{ mol} \\n_{oxydé} &= 0,4 \text{ mol}\end{aligned}$$

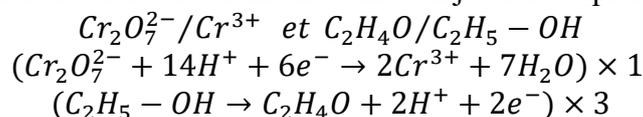
L'oxydation n'est pas totale.

- 4) Observation : oxydation ménagée de l'éthanol.

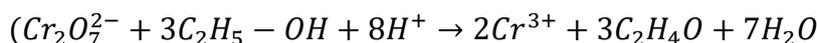
Les produits obtenus à partir de l'oxydation de l'éthanol sont : éthanal et acide éthanóïque.

Equations bilan de la réaction d'oxydation correspondante :

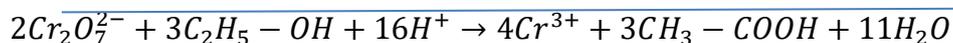
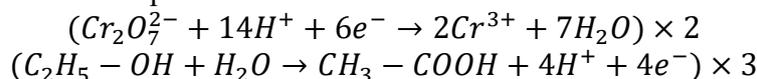
La réaction entre l'éthanol et les ions dichromate met en jeu les couples redox suivant :



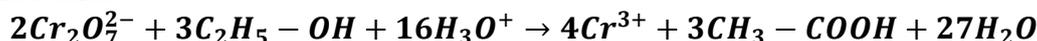
BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE



Obtention de l'acide éthanoïque



En milieu acide :



PROBLEME 12

Dans le tableau ci-dessous, S_1 et S_2 représentent deux solutions (éventuellement de l'eau distillée). M_1 et M_2 sont les concentrations des solutions, V_1 et V_2 leurs volumes respectifs. Dans la dernière colonne figure le p^H du mélange de deux solutions.

S_1	S_2	M_1 (mol/L)	M_2 (mol/L)	V_1 (cm ³)	V_2 (cm ³)	p^H
HCl	KOH	0,01	0,02	A	10	7
NaOH	H ₂ O	0,01	55,6	50	B	10,5
CH ₂ ClCOOH	NaOH	0,10	0,10	90	C	3,1

Déterminer les volumes A, B et C du tableau précédent, et justifier les réponses en faisant à chaque fois un raisonnement détaillé.

Le p^{KA} du couple CH₂ClCOOH/CH₂ClCOO⁻ vaut 2,9.

SOLUTION

Déterminons les volumes A, B et C du tableau

Pour le volume A

Equation bilan de la réaction :



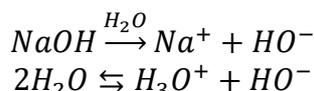
A l'équivalence :

$$M_1V_1 = M_2V_2 \Rightarrow V_1 = \frac{M_2V_2}{M_1} = \frac{0,02 \times 10}{0,01} = 20\text{cm}^3$$

$$V_1 = 20\text{cm}^3$$

Pour le volume B

Equation de la réaction



Volume d'eau utilisé dans la dilution

$$n_i = n_f \Rightarrow M_1V_1 = M_2(V_1 + V_2) \Leftrightarrow V_2 = V_1 \left(\frac{M_1}{M_2} - 1 \right) = V_1 \left(\frac{M_1}{10^{p^H-14}} - 1 \right)$$

$$V_2 = 50 \left(\frac{0,01}{10^{10,5-14}} - 1 \right) = 1,53L$$

$$V_2 = 1,53L$$

Pour le volume C

Equation bilan de la réaction

$$CH_2ClCOOH + HO^- \rightarrow CH_2ClCOO^- + H_2O$$

$$\frac{[CH_2ClCOO^-]}{[CH_2ClCOOH]} = 10^{p^H - p^{Ka}} = 10^{3,1-2,9} = 1,58$$

$$\frac{n_B}{n_A - n_B} = 1,58 \Rightarrow 2,58n_B = 1,58n_A \Leftrightarrow 2,58M_2V_2 = 1,58M_1V_1$$

BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE

$$V_2 = \frac{1,58M_1V_1}{2,58M_2} = \frac{1,58 \times 0,10 \times 90}{2,58 \times 0,10} = 55,12cm^3$$
$$V_2 = 55,12cm^3$$

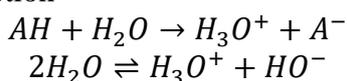
PROBLEME 13

Soit S une solution aqueuse d'acide faible AH, de $p^H=2$.

- 1) On dose un volume $V=10ml$ de S par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire volumique C' égale à $0,2mol/l$. l'équivalence acido-basique est obtenue pour un volume versé $V'=5,5ml$ de solution d'hydroxyde de sodium.
 - a) Ecrire l'équation bilan de cette réaction.
 - b) Calculer la concentration C de S.
- 2) Après avoir indiqué les différentes espèces chimiques présentes dans S, calculer leur concentration. En déduire le p^{KA} du couple acide/base.
- 3) Cet acide AH est un acide dichloroalcanoïque : deux atomes d'hydrogène de la chaîne carbonée d'un acide carboxylique saturé ont été remplacés par deux atomes de chlore.
 - a) Sachant que $700ml$ de S contiennent $11g$ de cet acide, déterminer la formule brute de AH.
 - b) Quels sont les isomères possibles ? Donner, pour chacun, la formule demi-développée et le nom.

SOLUTION

- 1)) Equation bilan de la réaction

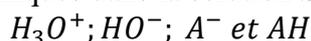


b) Concentration C de S

A l'équivalence

$$n = n' \Rightarrow C.V = C'.V' \Leftrightarrow C = \frac{C'.V'}{V} = \frac{0,2 \times 5,5}{10} = 0,11 mol/L$$
$$C = 0,11 mol/L$$

- 2) inventaire des espèces chimiques dans la solution S



Calcul des concentrations

D'après la définition du p^H

$$p^H = -\log[H_3O^+] \Leftrightarrow [H_3O^+] = 10^{-p^H} = 10^{-2} = 10^{-2} mol/L$$
$$[H_3O^+] = 10^{-2} mol/L$$

D'après le produit ionique de l'eau à $25^\circ C$

$$[HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} mol/L$$
$$[HO^-] = 10^{-12} mol/L$$

D'après la loi d'électroneutralité de la solution

$$\sum [Cations] = \sum [Anions]$$
$$[H_3O^+] = [HO^-] + [A^-]$$
$$[A^-] = 10^{-2} mol/L$$

D'après la conservation de la matière

$$C = [AH] + [A^-] \Rightarrow [AH] = C - [A^-] = 0,11 - 10^{-2} = 10^{-1} mol/L$$
$$[AH] = 10^{-1} mol/L$$

Constante d'acidité du couple acide base

$$K_A = \frac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[AH]} = \frac{10^{-2} \times 10^{-2}}{10^{-1}} = 10^{-3}$$

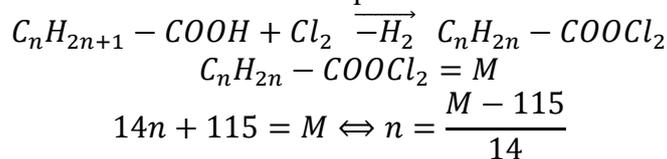
BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE

$$K_A = 10^{-3}$$

$$p^{Ka} = -\log K_A = -\log 10^{-3} = 3$$

$$p^{Ka} = 3$$

3) a) Formule brute de l'acide dichloroalcanoïque
Equation d'obtention de l'acide dichloroalcanoïque



Recherche de la masse molaire moléculaire

$$\frac{m}{M} = C \cdot V_S \Leftrightarrow M = \frac{m}{C \cdot V_S} = \frac{11}{0,11 \times 0,7} = 143 \text{ g/mol}$$

$$n = \frac{143 - 115}{14} = 2$$

$$FB: C_3H_6O_2Cl_2$$

b) Isomères, FSD et noms sont mentionnés dans le tableau ci-dessous

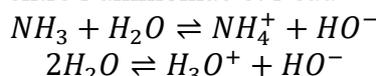
Formules semi-développées	Noms
$CHCl_2 - CH_2 - COOH$	Acide 3,3-dichloropropanoïque
$CH_3 - CCl_2 - COOH$	Acide 2,2-dichloropropanoïque
$CH_2Cl - CHCl - COOH$	Acide 2,3-dichloropropanoïque

PROBLEME 14

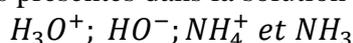
- 1) le p^H d'une solution aqueuse d'ammoniac NH_3 , de concentration 10^{-2} mol/l, est 10,6.
 - a) Ecrire l'équation de la réaction ayant lieu entre l'ammoniac et l'eau, et calculer les concentrations des différentes espèces présentes dans solution (à l'exception de l'eau)
 - b) En déduire la valeur de la constante K_A du couple acide/base mis en jeu lors de la réaction de l'ammoniac avec l'eau.
- 2) Le p^H d'une solution aqueuse de monoéthylamine $C_2H_5NH_2$ de concentration 10^{-2} mol/l est 11,4.
 - a) Répondre aux mêmes questions a) et b) que dans la question 1).
 - b) Dans les deux couples acide/base cités, entre l'ammoniac et la monoéthylamine, quelle est la base la plus forte ? Justifier.
- 3) On prélève 20cm^3 de la solution de monoéthylamine précédente. On y verse progressivement une solution d'acide chlorhydrique obtenue en dissolvant 1,83g de chlorure d'hydrogène gazeux dans 1L d'eau (on négligera la variation de volume).
 - a) Quel sera le volume de solution d'acide chlorhydrique versé à l'équivalence ? Vous appellerez la définition de l'équivalence.
 - b) Tracer l'allure de la courbe de variation du p^H en fonction du volume de solution d'acide chlorhydrique versé. Il ne sera fait aucun calcul, mais on choisira judicieusement quelques points de référence pour justifier le tracé.

SOLUTION

1)) Equation de la réaction entre l'ammoniac et l'eau



Inventaire des espèces chimiques présentes dans la solution



Calcul des concentrations

D'après la définition du p^H

BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE

$$p^H = -\log[H_3O^+] \Leftrightarrow [H_3O^+] = 10^{-p^H} = 10^{-10,6} = 2,5 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$$
$$[H_3O^+] = 2,5 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$$

D'après le produit ionique de l'eau à 25°C

$$[HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{2,5 \times 10^{-11}} = 4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$
$$[HO^-] = 4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

D'après la loi d'électroneutralité de la solution

$$\sum [Cations] = \sum [Anions]$$
$$[H_3O^+] + [NH_4^+] = [HO^-]$$
$$[NH_4^+] = 4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

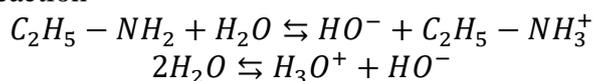
D'après la conservation de la matière

$$c = [NH_3] + [NH_4^+] \Rightarrow [NH_3] = c - [NH_4^+] = 10^{-2} - 4 \times 10^{-4} = 9,6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$
$$[NH_3] = 9,6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

b) Constante d'acidité du couple acide/base

$$K_A = \frac{[H_3O^+] \times [NH_3]}{[NH_4^+]} = \frac{2,5 \times 10^{-11} \times 9,6 \times 10^{-3}}{4 \times 10^{-4}} = 6 \times 10^{-10}$$
$$K_A = 6 \times 10^{-10}$$

2) Equation de la réaction



a) Calcul des concentrations

D'après la définition du p^H

$$p^H = -\log[H_3O^+] \Leftrightarrow [H_3O^+] = 10^{-p^H} = 10^{-11,4} = 4 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$
$$[H_3O^+] = 4 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$

D'après le produit ionique de l'eau à 25°C

$$[HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{4 \times 10^{-12}} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$
$$[HO^-] = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

D'après la loi d'électroneutralité de la solution

$$\sum [Cations] = \sum [Anions]$$
$$[H_3O^+] + [C_2H_5 - NH_3^+] = [HO^-]$$
$$[C_2H_5 - NH_3^+] = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

D'après la conservation de la matière

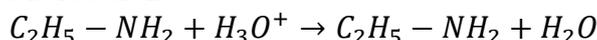
$$c = [C_2H_5 - NH_2] + [C_2H_5 - NH_3^+] \Rightarrow [C_2H_5 - NH_2] = c - [C_2H_5 - NH_3^+]$$
$$[C_2H_5 - NH_2] = 0,01 - 2,5 \times 10^{-3}$$
$$[C_2H_5 - NH_2] = 7,5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

b) Constante d'acidité du couple acide/base

$$K_A = \frac{[H_3O^+] \times [NH_3]}{[NH_4^+]} = \frac{4 \times 10^{-12} \times 7,5 \times 10^{-3}}{2,5 \times 10^{-3}} = 1,2 \times 10^{-11}$$
$$K_A = 1,2 \times 10^{-11}$$

La base la plus forte est la monoéthylamine car son K_A est le plus petit.

3) Equation bilan de la réaction



a) Volume de solution d'hydroxyde versé à l'équivalence

BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE

$$n_A = n_B \Rightarrow C_A V_A = C_B V_B \Leftrightarrow V_A = \frac{C_B V_B}{C_A}$$

Recherche de la concentration d'acide chlorhydrique

$$\frac{m}{M} = C_A V_S \Leftrightarrow C_A = \frac{m}{M \cdot V_S} = \frac{1,83}{36,5 \times 1} = 5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$V_A = \frac{10^{-2} \times 20}{5 \times 10^{-2}} = 4 \text{ cm}^3$$
$$V_A = 4 \text{ cm}^3$$

Définition de l'équivalence acido-basique : Il y a l'équivalence acido-basique, lorsque les réactifs ont été mélangés dans les proportions définies par les coefficients stœchiométriques de l'équation de la réaction considérée.

PROBLEME 15

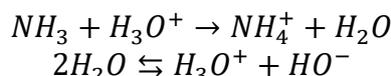
- 1) On mélange 40 cm^3 d'une solution d'acide chlorhydrique à $0,3 \text{ mol/l}$ et 60 cm^3 d'une solution d'ammoniac à $0,2 \text{ mol/l}$. le p^H de la solution obtenue est égal à $5,1$.

Faire le bilan des espèces présentes et calculer leurs concentrations. En déduire la valeur de p^{KA} du couple acide/base.

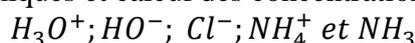
- 2) Quel volume d'une solution d'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol/l}$ faut-il verser dans 100 cm^3 d'une solution d'ammoniac à $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ pour que le p^H soit égal au p^{KA} du couple acide/base

SOLUTION

Equation bilan de la réaction



- 1) Bilan des espèces chimiques et calcul des concentrations



D'après la définition du p^H

$$p^H = -\log[H_3O^+] \Leftrightarrow [H_3O^+] = 10^{-p^H} = 10^{-5,1} = 7,9 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$
$$[H_3O^+] = 7,9 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

D'après le produit ionique de l'eau à 25°C

$$[HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{7,9 \times 10^{-6}} = 1,26 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$
$$[HO^-] = 1,26 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

$$[Cl^-] = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} = \frac{0,3 \times 40}{40 + 60} = 0,12 \text{ mol/L}$$
$$[Cl^-] = 0,12 \text{ mol/L}$$

D'après la loi d'électroneutralité de la solution

$$\sum [Cations] = \sum [Anions]$$
$$[H_3O^+] + [NH_4^+] = [HO^-] + [Cl^-]$$
$$[NH_4^+] = 0,12 \text{ mol/L}$$

D'après la conservation de la matière

$$\frac{C_B V_B}{V_A + V_B} = [NH_3] + [NH_4^+] \Rightarrow [NH_3] = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} - [NH_4^+] = 0 \text{ (inconcevable)}$$

La loi d'électroneutralité de la solution s'impose :

$$[NH_3] = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} - [HO^-] - [Cl^-] + [H_3O^+] \approx 7,9 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE

$$[NH_3] \approx 7,9 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

Valeur du p^{KA} du couple acide base

$$p^{KA} = p^H - \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 5,1 - \log \frac{7,9 \times 10^{-6}}{0,12} = 9,28 \approx 9,3$$

$$p^{KA} \approx 9,3$$

2) Volume de la solution d'acide chlorhydrique

A la demi-équivalence :

$$n_A = \frac{1}{2} n_B \Leftrightarrow V_A = \frac{1}{2} \frac{C_B}{C_A} V_B = \frac{1}{2} \frac{5 \times 10^{-2}}{0,1} \times 100 = 25 \text{ cm}^3$$

$$V_A = 25 \text{ cm}^3$$

PROBLEME 16

On dissout 3,7g d'acide propanoïque dans une quantité suffisante d'eau pure pour obtenir un litre de d'une solution S.

- 1) Quelle est la concentration de la solution S ?
- 2) On mesure le p^H de cette solution : on trouve $p^H=3,1$. En déduire que l'acide propanoïque est un acide faible. Ecrire l'équation d'ionisation de cet acide dans l'eau.
- 3) On verse dans 20ml de solution S, 25ml d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 0,02mol/l : le p^H du mélange est 4,9. En déduire le p^{KA} du couple acide propanoïque/ion propanoate.

SOLUTION

1) Concentration de la solution S

$$C = \frac{m}{M \cdot V_S} = \frac{3,7}{74 \times 1} = 5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

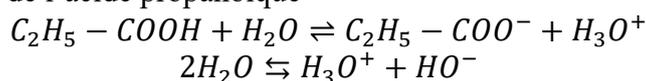
$$C = 5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

2) Force de l'acide propanoïque

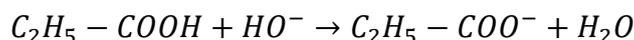
$$p^H = -\log[H_3O^+] \Leftrightarrow [H_3O^+] = 10^{-p^H} = 10^{-3,1} = 7,9 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$[H_3O^+] \neq C$ alors l'acidepropanoïque est un acide faible.

Equation d'ionisation de l'acide propanoïque



3) Equation bilan de la réaction



Valeur du p^{KA} du couple acide/base

$$p^{KA} = p^H - \log \frac{n_B}{n_A - n_B} = 4,9 - \log \frac{0,02 \times 25}{0,05 \times 20 - 0,02 \times 25} = 4,9$$

$$p^{KA} = 4,9$$

PROBLEME 17

1) Le p^{KA} du couple CH_3COOH/CH_3COO^- est égal à 4,8.

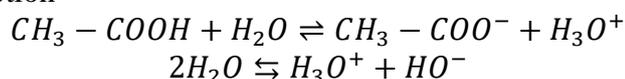
Quel volume de solution d'acide éthanoïque à 0,1mol/L faut-il verser dans 50cm³ d'éthanoate de sodium à 0,2mol/L pour obtenir une solution tampon de $p^H=4,2$?

2) Pour préparer un tampon de $p^H=8,9$, on mélange 100cm³ d'une solution de chlorure d'ammonium à 0,1mol/L et V(cm³) d'une solution d'ammoniac à 0,2mol/L.

Calculer V (cm³) sachant que le p^{KA} du couple NH_4^+/NH_3 est égal à 9,2.

SOLUTION

1) Equation de la réaction

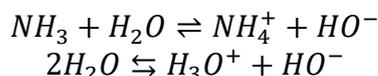


BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE

Calcul de volume de la solution d'acide éthanoïque

$$\frac{n_B}{n_A} = 10^{p^H - p^{KA}} = 10^{4,2 - 4,8} = 0,25 \Leftrightarrow V_A = \frac{C_B V_B}{0,25 C_A} = \frac{0,2 \times 50}{0,25 \times 0,1} = 400 \text{ cm}^3$$
$$V_A = 400 \text{ cm}^3$$

2) Equation de la réaction



$$\frac{n_B}{n_A} = 10^{p^H - p^{KA}} = 10^{8,9 - 9,2} = 0,5 \Leftrightarrow V(\text{cm}^3) = \frac{0,5 C_A V_A}{C_B} = \frac{0,5 \times 0,1 \times 100}{0,2} = 25 \text{ cm}^3$$
$$V = 25 \text{ cm}^3$$

PROBLEME 18

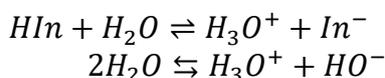
Une solution d'hélianthine met en jeu le couple acide/base HIn/In⁻ dont le p^{KA} est 3,5 ; HIn et In⁻ n'ont pas la même couleur : HIn est rose et In⁻ est jaune. Cette solution apparait rose si :

$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} > 3 \text{ et jaune si } \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} > 10$$

- 1) Quelles sont les valeurs de p^H délimitant la zone de virage de cet indicateur coloré ?
- 2) La valeur de la constante p^{KA} du couple acide éthanoïque/ion éthanoate est 4,7. On ajoute quelques gouttes d'hélianthine à une solution aqueuse S d'acide éthanoïque. Cette addition ne modifie pas le p^H. Quelle doit être la concentration minimale C_A de la solution S pour qu'elle prenne la teinte de la forme acide de l'hélianthine ?
- 3) Quelle masse m minimale d'hydroxyde de sodium faut-il alors ajouter à 1L de cette solution S pour que l'hélianthine prenne la teinte de sa forme basique ?

SOLUTION

Equation de la réaction



1) Les valeurs qui délimitent la zone de virage de l'hélianthine

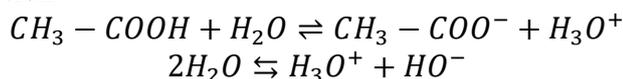
La solution apparaît rose si et seulement si :

$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} > 3 \Rightarrow p^{Ka} + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} < p^{Ka} - \log 3 \Leftrightarrow p^H < p^{Ka} - \log 3 < 3,5 - \log 3$$
$$p^H < 3$$

La solution apparaît jaune si et seulement si :

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} > 10 \Rightarrow p^{Ka} + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} > p^{Ka} + \log 10 \Leftrightarrow p^H > 3,5 + 1$$
$$p^H > 4,5$$
$$3 < p^H < 4,5$$

2) Equation de la réaction



Concentration minimale C_A de la solution d'acide éthanoïque pour qu'elle prenne la teinte acide de la forme acide de l'indicateur.

D'après la conservation de la matière :

$$C_A = [\text{CH}_3 - \text{COOH}] + [\text{CH}_3 - \text{COO}^-] \quad (1)$$

La constante d'acidité a pour expression :

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{CH}_3 - \text{COO}^-]}{[\text{CH}_3 - \text{COOH}]} \Rightarrow [\text{CH}_3 - \text{COOH}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{CH}_3 - \text{COO}^-]}{K_A}$$

En remplaçant dans (1), on trouve :

BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE

$$C_A = [CH_3 - COO^-] \left(\frac{[H_3O^+] + K_A}{K_A} \right)$$

La solution S d'acide éthanoïque prend la teinte acide de l'indicateur si et seulement si $p^H=3$.

$$[H_3O^+] \approx [CH_3 - COO^-] = 10^{-p^H} = 10^{-3} \text{ mol/L}$$

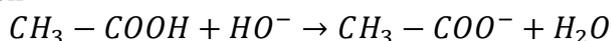
$$K_A = 10^{-p^{KA}} = 10^{-4,7} = 2 \times 10^{-5}$$

$$C_A = 10^{-3} \left(\frac{10^{-3} + 2 \times 10^{-5}}{10^{-3}} \right) \approx 5,1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$C_A \approx 5,1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

- 3) Masse minimale m d'hydroxyde de sodium solide qu'il ajouter à la solution pour que l'hélianthine prenne la teinte de sa forme basique

Equation bilan de la réaction



$$\frac{[CH_3 - COO^-]}{[CH_3 - COOH]} = 10^{4,5-4,7} = 0,63 \Rightarrow [CH_3 - COO^-] = 0,63[CH_3 - COOH] \quad (1)$$

Cherchons les concentrations des espèces chimiques

D'après la loi d'électroneutralité de la solution

$$\sum [Cations] = \sum [Anions]$$

$$[H_3O^+] + [Na^+] = [HO^-] + [CH_3 - COO^-] \Rightarrow [Na^+] \approx [CH_3 - COO^-] = \frac{n_B}{V_S} = \frac{m}{M} = \frac{m}{M}$$

$$[CH_3 - COO^-] = \frac{m}{M}$$

Conservation de la matière

$$C_A = [CH_3 - COOH] + \frac{m}{M} \Rightarrow [CH_3 - COOH] = C_A - \frac{m}{M}$$

$$[CH_3 - COOH] = C_A - \frac{m}{M}$$

Dans (1), on trouve :

$$\frac{m}{M} = 0,63C_A - 0,63 \frac{m}{M} \Rightarrow 1,63 \frac{m}{M} = 0,63C_A \Leftrightarrow m = \frac{0,63C_A \times M}{1,63} = \frac{0,63 \times 5,1 \times 10^{-2} \times 40}{1,63}$$

$$m = 0,788g \approx 0,79g$$

PROBLEME 19

La phénolphtaléine (P.P) est un indicateur coloré qui met en jeu le couple acide/base HInd/Ind⁻ dont le p^{KA} est 8,9. HInd est incolore et Ind⁻ est rose. Une solution aqueuse de phénolphtaléine apparaît incolore si $\frac{[HInd]}{[Ind^-]} > 8$ et rose si :

$$\frac{[Ind^-]}{[HInd]} > 10$$

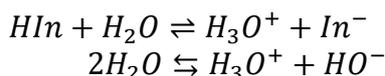
- 1) Quelles sont les valeurs du p^H qui délimitent la zone de virage de la phénolphtaléine ?
- 2) On ajoute quelques gouttes de phénolphtaléine à une solution aqueuse S d'ammoniac. Quelle doit être la concentration molaire minimale c dans S pour que la solution prenne la teinte rose de la phénolphtaléine ?
- 3) Quel volume V de chlorure d'hydrogène doit-on ajouter au minimum à 1L de solution aqueuse S' d'ammoniac de concentration $c'=0,1 \text{ mol/L}$ pour que la solution prenne la teinte de la forme acide de la phénolphtaléine ?

Le p^{KA} du couple acide/base de l'ammoniac est 9,2 et le volume molaire vaut 24l/mol.

SOLUTION

Equation de la réaction

BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE



1) Les valeurs qui délimitent la zone de virage de phénolphtaléine

La solution apparaît incolore si et seulement si :

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} > 8 \Rightarrow p^{Ka} + \log \frac{[In^-]}{[HIn]} < p^{Ka} - \log 8 \Leftrightarrow p^H < p^{Ka} - \log 8 < 8,9 - \log 8$$

$$\mathbf{p^H < 8}$$

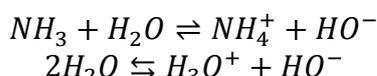
La solution apparaît rose si et seulement si :

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} > 10 \Rightarrow p^{Ka} + \log \frac{[In^-]}{[HIn]} > p^{Ka} + \log 10 \Leftrightarrow p^H > 8,9 + 1$$

$$\mathbf{p^H > 9,9}$$

$$\mathbf{8 < p^H < 9,9}$$

2) Equation de la réaction



Concentration minimale C_A de la solution d'acide éthanoïque pour qu'elle prenne la teinte acide de la forme acide de l'indicateur.

D'après la conservation de la matière :

$$C_B = [NH_3] + [NH_4^+] \quad (1)$$

La constante d'acidité a pour expression :

$$K_A = \frac{[H_3O^+] \times [NH_3]}{[NH_4^+]} \Rightarrow [NH_3] = \frac{[NH_4^+] \times K_A}{[H_3O^+]}$$

En remplaçant dans (1), on trouve :

$$C_B = [NH_4^+] \left(\frac{[H_3O^+] + K_A}{[H_3O^+]} \right)$$

La solution prend la teinte rose de l'indicateur si et seulement si $p^H=9,9$.

$$[H_3O^+] = 10^{-p^H} = 10^{-9,9} = 1,25 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

D'après le produit ionique de l'eau à 25°C

$$[HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{1,25 \times 10^{-10}} = 8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

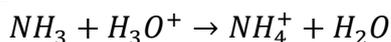
$$[NH_4^+] \approx [HO^-] = 8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$K_A = 10^{-p^{Ka}} = 10^{-9,2} = 6,3 \times 10^{-10}$$

$$C_B = 8 \times 10^{-5} \left(\frac{1,25 \times 10^{-10} + 6,3 \times 10^{-10}}{1,25 \times 10^{-10}} \right) = 4,8 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\mathbf{C_B = 4,8 \times 10^{-4} \text{ mol/L}}$$

3) Equation bilan de la réaction



Volume de chlorure d'hydrogène qu'il faut ajouter

$$\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 10^{8-9,2} = 0,063 \Leftrightarrow [NH_3] = 0,063[NH_4^+] \quad (1)$$

Cherchons les concentrations des espèces chimiques

D'après la loi d'électroneutralité de la solution

$$\sum [Cations] = \sum [Anions]$$

$$[H_3O^+] + [NH_4^+] = [HO^-] + [Cl^-] \Rightarrow [Cl^-] \approx [NH_4^+] = \frac{n_B}{V_S} = \frac{V}{Vm} = \frac{V}{Vm}$$

BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE

$$[NH_4^+] = \frac{V}{Vm}$$

Conservation de la matière

$$C' = [NH_3] + \frac{V}{Vm} \Rightarrow [NH_3] = C' - \frac{V}{Vm}$$

$$[NH_3] = C' - \frac{V}{Vm}$$

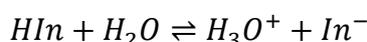
Dans (1), on trouve :

$$C' - \frac{V}{Vm} = 0,063 \frac{V}{Vm} \Rightarrow 1,063 \frac{V}{Vm} = C' \Leftrightarrow V = \frac{C' \times Vm}{1,063} = \frac{0,1 \times 24}{1,063} = 2,257 \approx 2,26L$$

$$V \approx 2,26L$$

PROBLEME 20

Un indicateur coloré en solution peut être considéré comme un couple acide/base fonctionnant suivant la réaction :

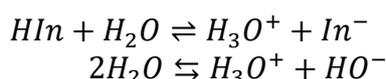


Ce couple HIn/In^- a un p^H égal à 5. La forme acide HIn de cet indicateur est rouge, sa forme basique In^- est jaune. La couleur d'une solution contenant quelques gouttes de cet indicateur apparaît rouge si $[HIn] > 10[In^-]$ et jaune si $[In^-] > 10[HIn]$.

- 1) Quelles sont les valeurs de p^H qui délimitent la zone de virage de l'indicateur coloré.
- 2) Dans un volume $V_A=10\text{cm}^3$ d'une solution d'acide chlorhydrique dont la concentration C_A est 10^{-2} mol/l, on introduit quelques gouttes de l'indicateur, puis on ajoute progressivement une solution d'hydroxyde de sodium (soude) de concentration $C_B=10^{-2}$ mol/l. Etablir la relation entre la concentration des ions H_3O^+ restant dans le mélange et le volume V_B d'hydroxyde de sodium ajouté avant l'équivalence.
- 3) Déterminer la valeur V_{B1} de V_B qui correspond au début de virage de l'indicateur. Déterminer la valeur V_{B2} de V_B qui correspond à la fin du virage de l'indicateur. Conclure.

SOLUTION

Equation de la réaction



- 1) Les valeurs qui délimitent la zone de virage de phénolphtaléine

La solution apparaît rouge si et seulement si :

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} > 10 \Rightarrow p^{Ka} + \log \frac{[In^-]}{[HIn]} < p^{Ka} - \log 10 \Leftrightarrow p^H < p^{Ka} - \log 10 < 5 - \log 10$$

$$p^H < 4$$

La solution apparaît rose si et seulement si :

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} > 10 \Rightarrow p^{Ka} + \log \frac{[In^-]}{[HIn]} > p^{Ka} + \log 10 \Leftrightarrow p^H > 5 + 1$$

$$p^H > 6$$

$$4 < p^H < 6$$

- 2) Equation bilan de la réaction



Relation entre la concentration des ions H_3O^+ restant dans le mélange et le volume V_B d'hydroxyde de sodium ajouté avant l'équivalence

Avant l'équivalence, la solution est acide.

$$[H_3O^+] = \frac{n_A - n_B}{V_S} = \frac{C_A V_A - C_B V_B}{V_A + V_B} = \frac{10^{-2} \times 10 - 10^{-2} V_B}{10 + V_B} = \frac{10^{-2}(10 - V_B)}{10 + V_B}$$

BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE

$$[H_3O^+] = \frac{10^{-2}(10 - V_B)}{10 + V_B} \text{ (mol/L)}$$

- 3) La valeur de V_{B1} de V_B qui correspond au début de virage et V_{B2} de V_B qui correspond à la fin de virage de l'indicateur.

$$[H_3O^+] = \frac{10^{-2} \times 10 - 10^{-2}V_B}{10 + V_B} \Rightarrow [H_3O^+](10 + V_B) = 0,1 - 10^{-2}V_B$$

$$10[H_3O^+] + [H_3O^+]V_B = 0,1 - 10^{-2}V_B \Rightarrow V_B = \frac{0,1 - 10[H_3O^+]}{10^{-2} + [H_3O^+]}$$

$$V_B = \frac{0,1 - 10[H_3O^+]}{10^{-2} + [H_3O^+]}$$

Au début de virage, le p^H égal à 4.

$$[H_3O^+] = 10^{-4} \text{ mol/L}$$

En remplaçant $[H_3O^+] = 10^{-4}$ dans V_B , on trouve :

$$V_{B1} = 9,80 \text{ cm}^3$$

A la fin du virage, le $p^H=6$

$$[H_3O^+] = 10^{-6} \text{ mol/L}$$

En remplaçant $[H_3O^+] = 10^{-6}$ dans V_B , on trouve :

$$V_{B1} = 9,99 \text{ cm}^3$$

PROBLEME 21

- 1) Une solution d'acide méthanoïque $HCOOH$, de concentration molaire volumique égale à $0,1 \text{ mol/L}$ a un p^H égal à $2,4$.
 - a) Calculer les concentrations des espèces chimiques présentes dans la solution.
 - b) Déterminer la valeur du p^{KA} du couple acide méthanoïque/ion méthanoate à $0,1$ près.
- 2) a) Quel volume de solution de méthanoate de sodium, de concentration molaire volumique égale à $0,1 \text{ mol/L}$, faut-il ajouter à 10 cm^3 de la solution précédente pour obtenir une solution de p^H égal à $3,8$? (Répondre à la question et justifier la réponse sans faire de calculs).
 - b- Quelles sont les propriétés de la solution obtenue ?
- 3) On désire préparer une solution tampon A de $p^H=4,2$ et une solution tampon B de $p^H=9,2$. On dispose des solutions suivantes, ayant toutes la concentration molaire volumique $c=0,1 \text{ mol/L}$.

Solutions :

- D'acide benzoïque C_6H_5COOH ;
- D'acide chlorhydrique ;
- D'ammoniac ;
- D'hydroxyde de sodium ;
- De benzoate de sodium ;
- De chlorure d'ammonium.

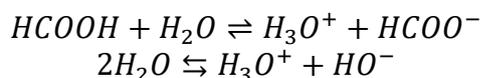
Donner une manière d'obtenir 150 cm^3 de chacune des solutions A et B.

On donne les p^{KA} des couples acido-basique suivantes :

$C_6H_5COOH / C_6H_5COO^-$: $p^{KA}=4,2$; NH_4^+ / NH_3 : $p^{KA}=9,2$.

SOLUTION

- 1) Equation de la réaction



- a) Concentration des espèces chimiques

Inventaire des espèces chimiques

BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE



D'après la définition du p^H

$$p^H = -\log[H_3O^+] \Leftrightarrow [H_3O^+] = 10^{-p^H} = 10^{-2,4} = 4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[H_3O^+] = 4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

D'après le produit ionique de l'eau à 25°C

$$[HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{4 \times 10^{-3}} = 2,5 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$

$$[HO^-] = 2,5 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$

D'après la loi d'électroneutralité de la solution

$$\sum [Cations] = \sum [Anions]$$

$$[H_3O^+] = [HO^-] + [HCOO^-]$$

$$[HCOO^-] = 4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

D'après la conservation de la matière

$$c = [HCOOH] + [HCOO^-] \Rightarrow [HCOOH] = c - [HCOO^-]$$

$$[HCOOH] = 0,1 - 4 \times 10^{-3} = 9,6 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[HCOOH] = 9,6 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

b) Valeur du p^{KA} du couple acide méthanoïque/ion méthanoate

$$p^{KA} = p^H - \log \frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]} = 2,4 - \log \frac{4 \times 10^{-3}}{9,6 \times 10^{-2}} = 3,78 \approx 3,8$$

$$p^{KA} \approx 3,8$$

2) a) Volume de solution de méthanoate de sodium $V_B = 10 \text{ cm}^3$

Justification : Mélange équimolaire d'un acide et sa base conjuguée à l'équivalence.

b- Propriétés de la solution obtenue :

Nature : solution tampon

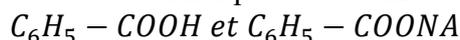
Propriétés

P^H varie peu lors de l'addition modérée d'un acide ou d'une base ;

P^H insensible à une dilution modérée.

3) Manière d'obtenir 150 cm^3 de chacune des solutions A et B

➤ Mélange équimolaire de l'acide benzoïque et de benzoate de sodium à l'équivalence.



$$n_A = n_B \Rightarrow \begin{cases} V_A = 75 \text{ cm}^3 \\ V_B = 75 \text{ cm}^3 \end{cases}$$

➤ Mélange de l'acide benzoïque $C_6H_5 - COOH$ et l'hydroxyde de sodium NaOH à la demi-équivalence

$$\begin{cases} n_B = \frac{1}{2} n_A \\ V_S = V_A + V_B \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} V_A = 100 \text{ cm}^3 \\ V_B = 50 \text{ cm}^3 \end{cases}$$

➤ Mélange du benzoate de sodium $C_6H_5 - COONa$ et d'acide chlorhydrique HCl à la demi-équivalence

$$\begin{cases} n_A = \frac{1}{2} n_B \\ V_S = V_A + V_B \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} V_B = 100 \text{ cm}^3 \\ V_A = 50 \text{ cm}^3 \end{cases}$$

➤ Mélange équimolaire de l'ammoniac NH_3 et de chlorure d'ammonium NH_4Cl à l'équivalence

$$n_A = n_B \Rightarrow \begin{cases} V_A = 75 \text{ cm}^3 \\ V_B = 75 \text{ cm}^3 \end{cases}$$

BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE

- Mélange équimolaire de l'ammoniac NH_3 et d'acide chlorhydrique HCl à la demi-équivalence

$$\begin{cases} n_A = \frac{1}{2}n_B \\ V_S = V_A + V_B \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} V_B = 100\text{cm}^3 \\ V_A = 50\text{cm}^3 \end{cases}$$

- Mélange équimolaire de chlorure d'ammonium NH_4Cl et d'hydroxyde de sodium $NaOH$ à la demi-équivalence

$$\begin{cases} n_B = \frac{1}{2}n_A \\ V_S = V_A + V_B \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} V_A = 100\text{cm}^3 \\ V_B = 50\text{cm}^3 \end{cases}$$

PROBLEME 22

On dispose d'une solution S d'acide propanoïque CH_3CH_2COOH de concentration $C_A=0,2\text{mol/l}$. Le p^{KA} du couple $CH_3CH_2COOH/CH_3CH_2COO^-$ est 4,8.

- 1) Montrer que la concentration en ion H_3O^+ de la solution S vérifie l'équation :

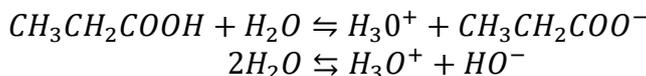
$$[H_3O^+]^2 + 1,6 \cdot 10^{-5}[H_3O^+] - 3,2 \cdot 10^{-6} = 0$$

En déduire $[H_3O^+]$ et le p^H de la solution (S)

- 2) Dans un volume $V_A=20\text{cm}^3$ de cette solution, on verse une solution d'hydroxyde de sodium obtenue en dissolvant 4g de pastille de soude dans 200cm^3 d'eau distillée. (On négligera la variation de volume).
- a) Ecrire l'équation bilan de la réaction.
- b) Calculer le volume V_B de la solution d'hydroxyde de sodium pour que le p^H du mélange soit égal à 4,8.

SOLUTION

Equation de la réaction



- 1) Soit à montrer que la concentration en ion H_3O^+ de la solution S vérifie l'équation :

$$[H_3O^+]^2 + 1,6 \cdot 10^{-5}[H_3O^+] - 3,2 \cdot 10^{-6} = 0$$

$$K_A = \frac{[H_3O^+] \times [CH_3CH_2COO^-]}{[CH_3CH_2COOH]} \Rightarrow 10^{-p^{KA}} = \frac{[H_3O^+]^2}{C_A - [H_3O^+]}$$
 car $[H_3O^+] \approx [CH_3CH_2COO^-]$

$$[H_3O^+]^2 + 10^{-p^{KA}}[H_3O^+] - 10^{-p^{KA}}C_A = 0 \text{ alors:}$$

$$[H_3O^+]^2 + 1,6 \cdot 10^{-5}[H_3O^+] - 3,2 \cdot 10^{-6} = 0$$

Concentration $[H_3O^+]$ et le p^H de la solution.

$$[H_3O^+]^2 + 1,6 \cdot 10^{-5}[H_3O^+] - 3,2 \cdot 10^{-6} = 0$$

Posons : $[H_3O^+] = x$ avec $x > 0$

$$x^2 + 1,6 \cdot 10^{-5}x - 3,2 \cdot 10^{-6} = 0$$

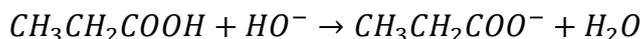
En résolvant cette équation par le discriminant Δ on trouve :

$$[H_3O^+] = 1,89 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$p^H = -\log[H_3O^+] = -\log 1,89 \times 10^{-3} = 2,7$$

$$p^H = 2,7$$

- 2) a) Equation bilan de la réaction



b- Volume V_B de la solution d'hydroxyde de sodium pour que le p^H du mélange soit égal à 4,8.

A la demi-équation :

$$n_B = \frac{1}{2}n_A \Rightarrow C_B V_B = \frac{1}{2}C_A V_A \Leftrightarrow V_B = \frac{1}{2} \frac{C_A V_A}{C_B}$$

BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE

Recherche de C_B

$$C_B = \frac{m}{M \cdot V_S} = \frac{4}{40 \times 0,2} = 0,5 \text{ mol/L}$$

$$V_B = \frac{1}{2} \frac{0,2 \times 20}{0,5} = 4 \text{ cm}^3$$

$$V_B = 4 \text{ cm}^3$$

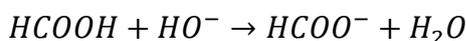
PROBLEME 23

On réalise une solution tampon en mélangeant 20 cm^3 d'une solution d'acide méthanoïque de concentration $0,1 \text{ mol/L}$ et 10 cm^3 de solution de soude de concentration $0,1 \text{ mol/L}$. La constante K_A du couple $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$ est égal à $1,6 \cdot 10^{-4}$.

- 1) Quel est le p^H de la solution tampon ?
- 2) Quel volume de solution d'acide chlorhydrique de concentration $0,1 \text{ mol/L}$ faut-il ajouter au mélange pour que le p^H soit égal à $3,5$?

SOLUTION

Equation de la réaction



- 1) p^H de la solution tampon

$$p^{KA} = -\log K_A = -\log 1,6 \times 10^{-4} = 3,8$$

$$p^H = 3,8$$

- 2) Volume de solution d'acide chlorhydrique qu'il faut ajouter au mélange.

$$\frac{[\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} = 10^{p^H - p^{KA}} = 10^{3,5 - 3,8} = 0,5 \Rightarrow 2[\text{HCOO}^-] = [\text{HCOOH}] \quad (1)$$

Recherche des concentrations des espèces $[\text{HCOO}^-]$ et $[\text{HCOOH}]$

D'après la loi d'électroneutralité de la solution

$$\begin{aligned} \sum [\text{Cations}] &= \sum [\text{Anions}] \\ [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] &= [\text{HO}^-] + [\text{HCOO}^-] + [\text{Cl}^-] \\ [\text{HCOO}^-] &= [\text{Na}^+] - [\text{Cl}^-] = \frac{n_B - n_A}{V_S} = \frac{1 - 0,1V_A}{30 + V_A} \end{aligned}$$

D'après la conservation de la matière

$$[\text{HCOOH}] + [\text{HCOO}^-] = \frac{2}{30 + V_A} \Rightarrow [\text{HCOOH}] = \frac{2}{30 + V_A} - \left(\frac{1 - 0,1V_A}{30 + V_A} \right) = \frac{1 + 0,1V_A}{30 + V_A}$$

Dans (1), on a :

$$2 \left(\frac{1 - 0,1V_A}{30 + V_A} \right) = \frac{1 + 0,1V_A}{30 + V_A} \Rightarrow 2(1 - 0,1V_A) = 1 + 0,1V_A \Leftrightarrow V_A = 3,33 \text{ cm}^3$$

$$V_A = 3,33 \text{ cm}^3$$

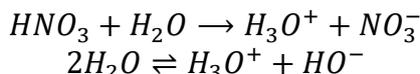
PROBLEME 24

- 1) Une solution S_A d'acide nitrique a un $p^H=5,9$ à 25°C . L'acide nitrique est un acide fort.
 - a) Calculer les molarités des espèces chimiques présentes dans cette solution.
 - b) On prélève 100 cm^3 de la solution S_A et on ajoute 900 cm^3 d'eau pure. Quelle est la nouvelle valeur de p^H ?
- 2) On prépare une solution S_B en dissolvant une masse m d'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dans 500 cm^3 d'eau. La molarité de la solution S_B ainsi obtenue étant $C_B=4 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$, calculer la masse m d'hydroxyde de calcium utilisé.
- 3) Quels volumes V_A de S_A et V_B de S_B doit-on mélanger pour avoir 100 cm^3 de solution de $p^H=7$?

SOLUTION

BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE

1) Equation de la réaction



a) Calcul des molarités des espèces chimiques présentes dans la solution

Inventaire des espèces chimiques



D'après la définition du p^H

$$\begin{aligned} p^H &= -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-p^H} = 10^{-5,9} = 1,25 \times 10^{-6} \text{ mol/L} \\ [\text{H}_3\text{O}^+] &= \mathbf{1,25 \times 10^{-6} \text{ mol/L}} \end{aligned}$$

D'après le produit ionique de l'eau à 25°C

$$\begin{aligned} [\text{HO}^-] &= \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{1,25 \times 10^{-6}} = 8 \times 10^{-9} \text{ mol/L} \\ [\text{HO}^-] &= \mathbf{8 \times 10^{-9} \text{ mol/L}} \end{aligned}$$

D'après la loi d'électroneutralité de la solution

$$\begin{aligned} \sum [\text{Cations}] &= \sum [\text{Anions}] \\ [\text{H}_3\text{O}^+] &= [\text{HO}^-] + [\text{NO}_3^-] \\ [\text{NO}_3^-] &= \mathbf{1,25 \times 10^{-6} \text{ mol/L}} \end{aligned}$$

b) Calcul du p^H

$$\begin{aligned} p_f^H &= p_i^H + \log n \text{ avec } n = \frac{V_i + V_{\text{H}_2\text{O}}}{V_i} = \frac{100 + 900}{100} = 10 \\ p_f^H &= 5,9 + \log 10 = 6,9 \\ p_f^H &= \mathbf{6,9} \end{aligned}$$

2) Masse d'hydroxyde de calcium utilisé

$$\begin{aligned} m_{\text{Ca(OH)}_2} &= M_{\text{Ca(OH)}_2} \times C_B \times V_S = 74 \times 4 \times 10^{-6} \times 0,5 = 0,148 \text{ mg} \\ m_{\text{Ca(OH)}_2} &= \mathbf{0,148 \text{ mg}} \end{aligned}$$

3) Volumes V_A et V_B

$$\begin{cases} V_A + V_B = 120 \\ C_A V_A = 2C_B V_B \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} V_A + V_B = 120 \\ V_A = 6,4V_B \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} V_A = \mathbf{103,7 \text{ cm}^3} \\ V_B = \mathbf{16,21 \text{ cm}^3} \end{cases}$$

PROBLEME 25

On mélange 20cm³ d'acide nitrique de concentration C et 5cm³ de soude de concentration 2C. La mesure du p^H montre que la concentration des ions H_3O^+ dans le mélange est $8 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

- 1) En déduire la valeur $[\text{HO}^-]$ ainsi que la concentration C de l'acide nitrique.
- 2) Quels sont les p^H des solutions d'acide nitrique et de soude avant mélange ?

SOLUTION

Equation de la réaction



1) Soit à en déduire la valeur $[\text{HO}^-]$ ainsi que la concentration C de l'acide nitrique.

Produit ionique de l'eau à 25°C

$$\begin{aligned} [\text{HO}^-] &= \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{8 \times 10^{-4}} = 1,25 \times 10^{-11} \text{ mol/L} \\ [\text{HO}^-] &= \mathbf{1,25 \times 10^{-11} \text{ mol/L}} \end{aligned}$$

Constant : $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{HO}^-]$ alors la solution est acide.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{n_A - n_B}{V_S} = \frac{C_A V_A - C_B V_B}{V_A + V_B} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{20C - 10C}{25} \Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10C}{25}$$

BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE

$$C = \frac{25}{10} [H_3O^+] = \frac{25}{10} \times 8 \times 10^{-4} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$C = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

2) Les valeurs des p^H des solutions d'acide nitrique et de soude avant mélange

$$\begin{cases} p^H = -\log C \\ p'^H = 14 + \log 2C \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} p^H = -\log 2 \times 10^{-3} \\ p'^H = 14 + \log 2 \times 2 \times 10^{-3} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} p^H = 2,7 \\ p'^H = 11,6 \end{cases}$$

PROBLEME 26

On mélange 20cm^3 d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration 10^{-2} mol/l et un volume V d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$. La solution obtenue a un p^H inférieur à 7.

- 1) Exprimer les concentrations des différentes espèces chimiques en solution en fonction de V .
- 2) Déterminer le volume V lorsque le $p^H=2,5$.
- 3) Quel est le volume de soude nécessaire pour obtenir l'équivalence ? Quel est alors le p^H de la solution ? Justifier votre réponse.

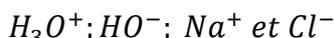
SOLUTION

Equation bilan de la réaction



- 1) Soit à exprimer les concentrations des différentes espèces chimiques en solution en fonction de V .

Inventaire des espèces chimiques



Le p^H étant inférieur à 7, alors l'acidité domine sur la basicité.

$$[H_3O^+] = \frac{n_A - n_B}{V_S} = \frac{C_A V_A - C_B V_B}{V_A + V_B} = \frac{10^{-2} \times 20 - 1,5 \times 10^{-2} V}{20 + V} = 10^{-2} \left(\frac{20 - 1,5V}{20 + V} \right)$$

$$[H_3O^+] = 10^{-2} \left(\frac{20 - 1,5V}{20 + V} \right) \text{ mol/L}$$

Le produit ionique de l'eau à 25°C s'impose :

$$[HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-2} \left(\frac{20 - 1,5V}{20 + V} \right)} = 10^{-12} \left(\frac{20 + V}{20 - 1,5V} \right) \text{ mol/L}$$

$$[HO^-] = 10^{-12} \left(\frac{20 + V}{20 - 1,5V} \right) \text{ mol/L}$$

Concentration des ions indifférents

$$\begin{cases} [Na^+] = \frac{n_B}{V_S} \\ [Cl^-] = \frac{n_A}{V_S} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} [Na^+] = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} \\ [Cl^-] = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} [Na^+] = \frac{1,5 \times 10^{-2} V}{20 + V} \text{ mol/L} \\ [Cl^-] = \frac{0,2}{20 + V} \text{ mol/L} \end{cases}$$

- 2) Déterminons le volume V lorsque le $p^H=2,5$.

$$[H_3O^+] = 10^{-2} \left(\frac{20 - 1,5V}{20 + V} \right) \Leftrightarrow V = \frac{0,2 - 20[H_3O^+]}{[H_3O^+] + 1,5 \times 10^{-2}}$$

$$V = \frac{0,2 - 20[H_3O^+]}{[H_3O^+] + 1,5 \times 10^{-2}} = \frac{0,2 - 20 \times 10^{-2,5}}{10^{-2,5} + 1,5 \times 10^{-2}} = 7,47 \approx 7,5 \text{ cm}^3$$

$$V = 7,5 \text{ cm}^3$$

- 3) Volume de soude nécessaire pour obtenir l'équivalence

A l'équivalence :

BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE

$$n_A = n_B \Leftrightarrow V_B = \frac{C_A \times V_A}{C_B} = \frac{10^{-2} \times 20}{1,5 \times 10^{-2}} = 13,3 \text{ cm}^3$$
$$V_B = 13,3 \text{ cm}^3$$

A l'équivalence, le $p^H=7$ car la solution obtenue est une solution de chlorure de sodium.

PROBLEME 27

On dissout dans 1L d'eau pure, 10^{-2} mol/l de méthylamine (CH_3NH_2) on obtient une solution S de $p^H=11,3$ à 25°C .

- 1) Ecrire l'équation bilan de la réaction traduisant la réaction de méthylamine avec l'eau.
- 2) On admet que si les ions H_3O^+ sont ultraminoritaires devant les ions HO^- à 25°C , le coefficient d'ionisation du méthylamine peut s'écrire :

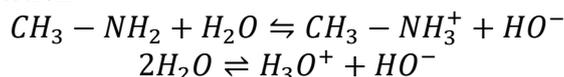
$$\alpha = \frac{[\text{HO}^-]}{C}$$

C est la concentration molaire de la solution S, calculer α .

- 3) On dose 40cm^3 de la solution S avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration C' . Lorsqu'on a versé 10cm^3 de solution d'acide chlorhydrique, le p^H du mélange vaut 10,7. Calculer C' . On donne $p^{KA}=10,7$ pour le couple correspondant.

SOLUTION

- 1) Equation de la réaction



- 2) Calcul du coefficient d'ionisation

$$\alpha = \frac{[\text{HO}^-]}{C}$$

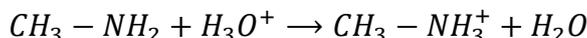
D'après la définition du p^H

$$p^H = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-p^H} = 10^{-11,3} = 5 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 5 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$

D'après le produit ionique de l'eau à 25°C

$$[\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{5 \times 10^{-12}} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$
$$[\text{HO}^-] = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$
$$\alpha = \frac{[\text{HO}^-]}{C} = \frac{2 \times 10^{-3}}{10^{-2}} = 20\%$$
$$\alpha = 20\%$$

- 3) Equation bilan de la réaction



Calcul de C'

A la demi-équivalence :

$$n_A = \frac{1}{2} n_B \Rightarrow C_A V_A = \frac{1}{2} C_B V_B \Leftrightarrow C' = \frac{1}{2} \frac{C_B V_B}{V_A} = \frac{1}{2} \frac{10^{-2} \times 40}{10} = 2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$
$$C' = 2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

EXERCICES PROPOSES

PROBLEME 28

- 1) Rappeler la définition d'un acide et celle d'une base selon la théorie de Bronsted.
- 2) Une solution d'acide chlorhydrique a un $p^H=2$. A l'aide de l'eau distillée, on dilue cette solution 10 fois.
 - a) Que devient le p^H de la solution ainsi obtenue ?
 - b) Quels sont les effets de la dilution sur un acide ?

BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE

3) Dans 20cm^3 d'une solution aqueuse d'ammoniac de concentration molaire $4 \cdot 10^{-2}$ mol/l, on verse un volume V (cm^3) d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire $3 \cdot 10^{-2}$ mol/l.

- Ecrire l'équation bilan de la réaction qui se produit.
- Quel est la valeur de V pour obtenir une solution de $\text{p}^{\text{H}}=8,2$? On donne : $\text{p}^{\text{K}^{\text{A}}}=9,2$.

PROBLEME 29

On considère une base R-NH_2 dans laquelle R est un groupe alkyle.

- Ecrire l'équation de la réaction de dissolution de R-NH_2 dans l'eau.
- On prépare une solution S en dissolvant $m=2,19\text{g}$ de cette base dans l'eau, de façon à obtenir un litre de solution. On prélève un volume $V_{\text{B}}=20\text{ml}$ que l'on introduit dans un bécher et on y ajoute progressivement une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_{\text{A}}=2 \cdot 10^{-2}$ mol/l. En suivant l'évolution du p^{H} au cours de la réaction, on obtient l'équivalence acido-basique lorsqu'on a versé un volume $V_{\text{A}}=30\text{ml}$ de cette solution.
 - Ecrire l'équation bilan de la réaction qui se produit.
 - Déterminer la concentration molaire et la formule brute de cette base faible.

PROBLEME 30

On dispose d'une solution d'acide méthanoïque de concentration molaire $0,5\text{mol/l}$.

- Le p^{H} de la solution vaut $2,0$. Calculer les concentrations molaires de toutes les espèces contenues dans cette solution et en déduire la valeur de $\text{p}^{\text{K}^{\text{A}}}$ de l'acide méthanoïque.
- Quel volume de soude à $0,2\text{mol/l}$ faut-il ajouter à 10cm^3 de la solution précédente pour obtenir une solution de $\text{p}^{\text{H}}=3,7$?
- La solution obtenue en 2) est étendue à 1litre. Quel est le p^{H} de la nouvelle solution obtenue ?
- Quelle masse de soude doit-on ajouter à la solution obtenue en 3) pour que le p^{H} devienne égal à $5,5$?

PROBLEME 31

- Montrer que l'eau ultra-distillée ($\text{p}^{\text{H}}=7$) ne saurait constituer une solution tampon. Pour cela, déterminer la variation de p^{H} d'un litre d'eau distillée auquel on ajoute 10^{-3} mol d'acide ou 10^{-3} mol de base forte, sans variation de volume.
- Pour obtenir une solution tampon de $\text{p}^{\text{H}}=7$ on utilise un mélange d'hydrogéo-orthophosphate de sodium (Na_2HPO_4) et de dihydrogéo-orthophosphate de sodium ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_4$).
 - Montrer que l'un de ces deux anions est la base conjuguée de l'autre.
 - Ecrire l'équation de l'équilibre acido-basique de ce couple dans l'eau ; on admettra par la suite qu'il est le seul à intervenir.
 - Quel est le rapport des concentrations molaires des deux composés (Na_2HPO_4 et $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_4$) dans la solution tampon de $\text{p}^{\text{H}}=7$, sachant que la constante du couple $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ vaut $\text{K}_{\text{A}}=6,3 \cdot 10^{-8}$?
- Calculer la variation du p^{H} quand, à 1litre de la solution tampon on ajoute, sans variation de volume :
 - 10^{-3} moles d'acide chlorhydrique ;
 - 10^{-3} moles d'hydroxyde de sodium.

Pour cette question, on considère que, dans la solution tampon, $[\text{Na}^+] = 0,1 \text{ mol/L}$

PROBLEME 32

On dispose d'une solution de chaux éteinte (hydroxyde de calcium) de molarité C. On dose 50cm^3 de cette solution avec l'acide nitrique de concentration molaire $0,09\text{mol/l}$. Il se produit un saut de p^{H} important pour $V=12\text{cm}^3$ d'acide nitrique versé. Calculer C.

BROCHURE DE CHIMIE TERMINALE CHAPITRE 1 : SOLUTION AQUEUSE

PROBLEME 33

Dans 40cm^3 de solution d'acide chlorhydrique à $0,1\text{mol/l}$, on a versé 10cm^3 d'une solution de potasse KOH. Le p^H de la solution obtenue vaut 2. Déterminer les molarités en ions de la solution obtenue et la masse de potasse dissoute par litre de mélange.

PROBLEME 34

- 1) On étudie une solution (S) d'ammoniac en dissolvant une masse m dans 500mL d'eau pour préparer (S). Le coefficient de dissociation α de l'ammoniac est $\alpha = 5\%$. Le p^{KA} du couple NH_4^+/NH_3 est 9,2.
- a) Ecrire l'équation de dissociation de l'ammoniac dans l'eau.
- b) Montrer que le p^{KA} du couple NH_4^+/NH_3 peut s'écrire :

$$p^{KA} = 14 + \log\left(\frac{C\alpha^2}{1-\alpha}\right)$$

- c) Calculer la masse m d'ammoniac dans la solution (S).
- 2) On verse progressivement une solution d'acide chlorhydrique de volume $V_A = 20\text{ mL}$ de concentration C_A dans un volume $V_B = 40\text{ mL}$ de l'ammoniac de concentration $C_B = 6 \cdot 10^{-3}\text{ mol/L}$. On obtient un mélange de $p^H = 9,2$.

- a) Ecrire la réaction qui se produit.
- b) Calculer C_A .

On donne : $M(N) = 14\text{g/mol}$; $M(H) = 1\text{g/mol}$.

BONNE CHANCE A VOUS TOUS

M. SANOH BANGALY

Professeur d'Enseignement Secondaire de Sciences Physiques

Tel : +224(620-698-423)

EMAIL : khalifarafick@gmail.com